

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I
(Geofísica y Meteorología)



TESIS DOCTORAL

Anisotropía de la susceptibilidad magnética en cristales naturales de hematites

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Sara Guerrero Suárez

Directora
Fátima Martín Hernández

Madrid, 2016

Anisotropía de la susceptibilidad magnética en cristales naturales de hematites



TESIS DOCTORAL

Sara Guerrero Suárez

Dirigida por la Doctora

Fátima Martín Hernández

Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I
(Geofísica y Meteorología)

Facultad de Ciencias Físicas

Universidad Complutense de Madrid

Madrid 2015

*A mi mitad no compatible,
por hacer que la realidad sea
el mejor de los sueños.*

Agradecimientos

Aunque estas sean las primeras líneas que tú lees, son las últimas que yo he escrito y además las que más me han costado. Y no porque no sepa a quién agradecerle este trabajo, es porque no sé si sabré expresar todo el agradecimiento. Así que, empecemos...

A ti lector, porque espero que este librito no sea un hueso muy duro de roer.

A los técnicos de los CAIs de Técnicas Geológicas (Xabi), de Microscopía y espectrometría de masas por su trabajo y por estar siempre dispuestos a resolver mis dudas.

A todo el equipo que conocí durante mis estancias breves en los laboratorios del ETH (Zurich) y del IRM (Minneapolis), en especial a Ann Hirt, Mike Jackson, Dario Bilardello y Peter Solheid, por sus recomendaciones y sugerencias.

A todos los compañeros del departamento, en especial a Belén, porque las comidas son mucho mejores con alguna de tus anécdotas; a Ana, ojalá hubieses sido mi profesora de Estadística, seguro que habrías conseguido que me gustase y a Maurizio, por ser mi rival en el juego y compañero el resto del tiempo.

A Lucía y a Pedro, por ser nuestros salvavidas en el mar de la burocracia.

A Salva y a Carlos, por ayudarme y enseñarme a resolver los problemas que no vienen en los libros: los distintos imprevistos que traen los instrumentos, y por hacerlo siempre de la manera más amable.

A todo el grupo de Paleo, los que están y los que han estado, por hacerme sentir tan a gusto durante estos años. A Gianluca y a Esther, porque fuisteis los primeros en descubrirme el mundo del laboratorio. A V. Carlos, sé que aún te debo una partida de ajedrez. A Ali, porque aunque coincidimos poco tiempo, fue agradable compartirlo. A Gregg, por ser el compañero de campo ideal, aunque yo sea la peor compañera de tenis que hayas tenido. A Víctor, porque el mejor día de la semana es el miércoles. A Alberto, porque mis conocimientos sobre judo han mejorado sustancialmente. A Marisa, por darme una oportunidad sin conocerme y confiar en mí, cuando me conociste.

A mi grupito especial, ese que hace que ir al trabajo no suponga trabajo, ese que está cuando se acaba el trabajo, a los que echas de menos cuando se van y te llenan de alegría cuando les ves: Juan, Javi PC, Blanca, Javi C, Saioa y su Javi.

A mi familia y amigos, a los que ya estaban, los que han llegado y los que llegarán. Sí, aunque no lo creáis, esta etapa ya tiene final.

A Fátima, mi compañera, mi directora, mi amiga, por guiarme, por enseñarme, por apoyarme, por confiar en mí, por respetarme, por darme libertad...

El presente trabajo ha sido financiado por los proyectos de investigación n° CGL2008-02203 y n° CGL2011-24790. Las medidas realizadas a baja temperatura han sido realizadas en el Institute for Rock Magnetism en la Universidad de Minnesota, USA gracias a la Visiting Research Fellowship concedida por dicho Instituto.

Resumen

El punto de partida de esta tesis es el registro de un comportamiento inusual en cristales de hematites por el que la susceptibilidad magnética a bajo campo se demuestra estar fuera de la región de Rayleigh para los campos más habituales en instrumentos comerciales. A partir de este registro, se plantea difícil proponer medidas de susceptibilidad a bajo campo para realizar separación de subfábricas magnéticas en muestras ricas en hematites.

El principal objetivo de la tesis es determinar qué parámetro físico condiciona dicho comportamiento de la susceptibilidad, con la intención de establecer si es posible, un modelo matemático que sirva en la separación de subfábricas magnéticas y en la corrección por somerización de la inclinación magnética.

El primer punto tratado es un análisis estadístico orientado específicamente al tratamiento de medidas de anisotropía de la susceptibilidad magnética para descartar que las variaciones sean consecuencia de una imprecisión instrumental. Para ello se ha realizado un estudio sobre la fiabilidad de los métodos estadísticos empleados en la obtención de los parámetros del elipsoide, en función del error instrumental.

A continuación se plantea la dificultad adicional, en cristales de hematites, de proporcionar un valor único de forma y grado del elipsoide de anisotropía de la susceptibilidad, ya que también estos dos parámetros varían en función del campo aplicado.

Una vez rechazada la hipótesis de una falta de precisión, los parámetros que se proponen como posibles causas de la variación de la susceptibilidad en función del campo magnético aplicado son: el tamaño de grano, el contenido de cationes, la estructura de las muestras, parámetros magnéticos, la anisotropía del plano basal y el movimiento de las paredes de dominio.

Para determinar la influencia del tamaño de grano se han medido fracciones de polvo provenientes de una misma muestra que han sido preparadas hasta obtener especímenes de distintos tamaño de grano. Los resultados muestran, que a excepción de un espécimen con comportamiento lineal, el resto tiene un valor constante de la susceptibilidad en función del campo aplicado, por lo que el tamaño de grano no explicaría la falta de linealidad observada en la susceptibilidad en muestras de cristales naturales.

Para determinar el contenido de cationes se han realizado medidas de difracción de rayos X, espectrometría de masas y microsonda. Los resultados indican que la variedad de cationes de las muestras varía dependiendo de la procedencia de las mismas, teniendo todas ellas en común el titanio. Además se puede observar, que muestras con el mismo

contenido y tipo de cationes exhiben comportamientos distintos, y muestras con distinta cantidad de cationes muestran el mismo comportamiento de la susceptibilidad en cristales naturales. Por esta razón, el contenido de cationes también se descarta como posible factor condicionante del comportamiento de la susceptibilidad.

A partir de medidas de difracción de rayos X, se ha determinado los parámetros de la red y cristalinidad de las muestras. Al observar especímenes de una misma muestra, que comparten los mismos parámetros de red, con distintos comportamientos de la susceptibilidad, y especímenes de muestras diferentes con comportamientos iguales, el parámetro de red también es descartado como factor condicionante.

A partir de ciclos de histéresis, curvas de magnetización remanente isoterma y back-field se obtienen los parámetros magnéticos de magnetización remanente y de saturación, la coercitividad y la coercitividad remanente. Los resultados reflejan que existe relación entre los valores más bajos de los ratios de magnetización y las muestras con un comportamiento menos lineal de la susceptibilidad, pero esta relación no explica que podamos observar pendientes negativas de la susceptibilidad en función del campo.

La constante de anisotropía del plano basal ha sido calculada a partir de medidas de magnetometría de par y ciclos de histéresis. Los resultados indican que las muestras que tienen una componente significativa de anisotropía triaxial exhiben un comportamiento de la susceptibilidad más lineal.

La relación del comportamiento de la susceptibilidad con el movimiento de las paredes de dominio se ha observado mediante medidas de ciclos menores a la temperatura de 77 K. Se ha comprobado que las variaciones del ritmo de la susceptibilidad en función del campo corresponden con variaciones del gradiente de magnetización que ocurren durante los saltos de Barkhausen. Estos resultados indican que los distintos comportamientos de la susceptibilidad observados dependen del movimiento de las paredes de dominio.

Debido a que el factor condicionante del comportamiento de la susceptibilidad a bajo campo es el movimiento de las paredes de dominio, esto imposibilita establecer un modelo matemático para la anisotropía de la susceptibilidad que pueda ser utilizado en los estudios de subfábricas magnéticas, como los que ya existen en el caso de la pirrotina y titanomagnetita.

Abstract

The starting point of this doctoral thesis is the report of an unusual behaviour in hematite natural crystals. The low field susceptibility is shown to be out of the Rayleigh region at the applied fields of most common commercial instruments. This record makes difficult proposing a most general model to separate magnetic subfabrics in hematite bearing rocks.

From this observation, it is planed as the main aim of the thesis, determining the controlling physical parameter that rules the behaviour of low field susceptibility. The final goal is proposing a mathematical model that separates magnetic subfabrics and corrections of the magnetic inclination for inclination shallowing behaviour.

The first issue focuses the attention of this work is a statistical analysis oriented specifically toward the analysis of measurements of the anisotropy of magnetic susceptibility. In order to discard that the measurements of anisotropy in hematite bearing rocks are within instrumental errors, the reliability of most common statistical methods in anisotropy of magnetic susceptibility studies (applied to shape and degree of anisotropy of the magnetic ellipsoid) are analysed as a function of instrumental error.

The next step has reported the difficulty in providing a magnetic anisotropy single crystal property for hematite natural crystals, since shape and degree of anisotropy vary depending of the strength of the applied low-field.

At the light of the statistical analysis, a lack of precision of the measurements is rejected. Therefore, the physical parameters to be analysed their influence in the variation of the susceptibility as a function of applied field are the particles grain size, cations content, samples structure, magnetic parameters, anisotropy within the basal plane and movement of the domain walls.

The influence of particles grain size has been studies in samples with controlled grain sized. Results show that, with the exception of the larger grain size fraction that increases linearly the susceptibility with applied field, the rest are constant with applied field. Grain size does not explain the behaviour of susceptibility in natural crystals.

In order to determine the cations content, X-ray diffraction, mass spectrometry and microprobe measurements have been carried out. Results show that cations content varies depending on the origin of the samples. With the exception of Titanium, which is common, there is not pattern that relates a particular cation with a common susceptibility behaviour.

X-ray diffraction allows the determination of the unit cell parameters of the crystals.

Specimens from the same sample and crystallographic structure, have different low field susceptibility as a function of applied field. Therefore, the cell parameter does not have a relevant roll.

Remanent magnetic parameters and coercivity parameters have been derived from hysteresis loops, IRM acquisition curves and further back-field demagnetization curves. Results show the existing relationship between low remanence ratios and samples with a non-linear relationship between susceptibility and applied field. Results, however, do not explain negative slopes of the susceptibility curves.

The anisotropy constant within the basal plane has been computed out of magnetic torque measurements and hysteresis loops. Results indicate that samples with a significant component of the triaxial anisotropy have a linear relationship of susceptibility with the applied field. In the same study, it is reported a high correlation between samples with a larger triaxial anisotropy constant and an exponential relationship between saturation magnetization and the coercivity, suggesting a magnetoelastic origin of the anisotropy within the basal plane.

The relationship between susceptibility and the movement of the Bloch walls has been observed by means of minor loops at 77K. It has been proved that variations in the slope of the susceptibility as a function of the applied field are related to the gradient of the magnetization, happening at the Barkhausen jumps. These results indicate that the different behaviours in the susceptibility are related to movements in the domain walls. Since this is the ruling factor of the susceptibility as a function of the applied field, no mathematical model for the anisotropy of magnetic susceptibility can be proposed to separate magnetic subfabrics in hematite bearing rocks using low-field susceptibilities, as there have been used in pyrrhotite and titanomagnetite.

Prefacio

La siguiente tesis se enmarca dentro del campo del magnetismo de rocas y aunque cuenta con una parte enfocada al desarrollo de métodos estadísticos aplicados al estudio de la anisotropía magnética, principalmente es una tesis experimental dedicada al estudio de propiedades magnéticas de los cristales naturales de hematites.

El estudio estadístico de esta tesis ha necesitado del desarrollo de una subrutina en el lenguaje de programación R, que se puede encontrar en el siguiente repositorio: <https://github.com/butwhywhy/amsstats>.

El desarrollo experimental de esta tesis ha supuesto un total de 18 tipos de medidas, 14 magnéticas y 4 de caracterización no magnética; que se han desarrollado en 12 equipos diferentes pertenecientes a otros 7 laboratorios. Estos últimos son:

- CAI (UCM): Espectrometría de masas.
- CAI (UCM): Técnicas Geológicas.
- ICTS: Centro Nacional de Microscopía Electrónica.
- Laboratory for Natural Magnetism del ETH (Zurich, Suiza).
- Institute for Rock Magnetism de Minneapolis (Minnesota, EE.UU).
- CAI (UCM): Técnicas Físicas.
- Laboratorio de Paleomagnetismo de la UCM.

La implicación en la realización de la medida ha sido diferente en cada uno de los laboratorios citados anteriormente. En los CAIs de Espectrometría de masas y Técnicas Geológicas de la UCM y en el ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica las medidas fueron realizadas por los técnicos de los respectivos centros, pero al menos en los dos últimos pude tener un contacto directo con ellos observando, comentando y aprendiendo sobre la realización de la medida y los resultados de las mismas. En el Laboratory for Natural Magnetism del ETH (Zurich) hubo algunas medidas que realizó

el técnico y otras que pude medir directamente durante una estancia breve en 2012, bajo la supervisión de la profesora Ann M. Hirt. En el Institute for Rock Magnetism de Minneapolis (Minnesota, EE.UU), gracias a una beca concedida por el Instituto, pude realizar la mayoría de las medidas recogidas en el último artículo presentado en esta tesis. Para ello conté con la ayuda y el consejo de Mike Jackson, Dario Bilardello y Peter Solheid. Durante el primer año de tesis, realicé personalmente las medidas en el CAI de Técnicas Físicas, bajo la supervisión de la que entonces era técnico de esos equipos, Esther López Sánchez. A su marcha, y durante tres años, me convertí en el técnico responsable de dichos equipos, así que además de realizar las medidas también me encargué del mantenimiento de los mismos. Todas las medidas realizadas en el laboratorio de Paleomagnetismo las hice personalmente.

Estructura

En las siguientes páginas he recopilado el trabajo de investigación realizado durante los últimos cinco años. Espero, a partir de este momento, el texto sea lo suficientemente claro para que se comprenda y siga sin dificultad.

La estructura de la tesis se divide en las siguientes partes:

Capítulo 1, en él expongo la motivación que ha dado lugar a la elaboración de esta tesis, las hipótesis planteadas y los objetivos que nos propusimos para llevarla a cabo.

Capítulo 2, es un breve resumen sobre los conceptos de magnetismo de rocas que se usarán a lo largo de los capítulos siguientes.

Capítulo 3, está dedicado exclusivamente a la definición, aplicaciones y metodología del estudio de la anisotropía de la susceptibilidad magnética (AMS). Al final del capítulo se presentan los resultados obtenidos del análisis de fiabilidad de los métodos estadísticos empleados en el estudio de la AMS. El estudio se ha realizado para dos casos concretos: muestras magnéticamente débiles (valores bajos de susceptibilidad) y muestras anisotrópicamente débiles (valores bajos de AMS).

Capítulo 4, es un recopilatorio de los diferentes estudios realizados en cristales naturales de hematites. El capítulo está centrado principalmente en las propiedades físicas del hematites de interés en el magnetismo de rocas: la susceptibilidad a bajo campo y su elipsoide de anisotropía en función del campo aplicado, la anisotropía del plano basal y la transición de Morin. Cada una de estas propiedades cuenta con una sección de estudios previos y otra en la que se presenta el artículo que recoge los resultados obtenidos durante esta tesis. Además de estas propiedades, al principio del capítulo se resumen algunas de las características no magnéticas del hematites así como el tipo de magnetismo que presenta.

Capítulo 5, discusión integradora. En este capítulo se discuten los resultados obtenidos en los cuatro artículos presentados en la tesis y cómo responden a los objetivos planteados en el Capítulo 1.

Capítulo 6, conclusiones. Se trata de un resumen de los principales aspectos a destacar en los apartados de los Capítulos 3 y 4.

Por último en los apéndices se recoge una breve explicación de cada uno de los instrumentos utilizados (Apéndice A) así como una tabla de unidades con sus factores de conversión del sistema CGS al SI (Apéndice B).

Índice

Agradecimientos	V
Resumen	VII
Abstract	IX
Prefacio	XI
1. Motivación y objetivos	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos	3
2. Magnetismo de la materia	5
2.1. Introducción	5
2.2. Comportamientos magnéticos	6
2.2.1. Diamagnetismo	6
2.2.2. Paramagnetismo	7
2.2.3. Ferromagnetismo	8
2.3. Anisotropía magnética	15
2.3.1. Mecanismos de anisotropía magnética	15
3. AMS (<i>Anisotropy of the Magnetic Susceptibility</i>, anisotropía de la susceptibilidad magnética)	19
3.1. Introducción	19
3.2. Caracterización matemática de la AMS	20
3.3. Parámetros de la AMS	23
3.3.1. Magnitud de la anisotropía	23
3.3.2. Forma del elipsoide	23
3.3.3. Representación gráfica	24
3.4. Factores que determinan la AMS	24
3.4.1. Estructura de dominios	25
3.4.2. Grado de alineación	26
	XV

3.4.3. Estructura cristalográfica	26
3.4.4. Procesos geológicos	27
3.5. Medidas de AMS	28
3.6. Métodos estadísticos en AMS	29
3.6.1. Análisis escalar	29
3.6.2. Análisis direccional	30
3.7. Comparación de los diferentes métodos	32
3.7.1. Fiabilidad del elipsoide calculado por LPA y NPB	32
4. AMS en cristales de hematites	47
4.1. Características generales	47
4.2. Características magnéticas	49
4.2.1. Tipo de magnetismo	49
4.2.2. Susceptibilidad a bajo campo	51
4.2.3. Anisotropía magnética	65
4.2.4. Transición de Morin	78
5. Discusión integradora	115
5.1. Clasificación de los distintos tipos de comportamiento de la susceptibilidad a bajo campo	115
5.2. Influencia de la susceptibilidad a bajo campo en la estimación de la AMS	117
5.3. Caracterización de las muestras	118
5.4. La anisotropía magnética del plano basal	121
5.5. Comportamiento de la susceptibilidad a bajo campo y temperatura	122
5.6. Comportamiento de la remanencia a baja temperatura	123
6. Conclusiones	125
6.1. Comportamiento de la susceptibilidad a bajo campo	125
6.2. Medidas de AMS	126
6.3. Estudio de fiabilidad de métodos estadísticos utilizados en medidas de AMS	126
6.4. Factores que condicionan el comportamiento de la susceptibilidad a bajo campo	127
6.5. Anisotropía del plano basal	127
6.6. Transición de Morin	128
I Apéndices	131
A. Apéndice A: Instrumentación	133
A.1. Laboratorio de Paleomagnetismo de la UCM	133
A.1.1. Puente de susceptibilidad: KLY-3S	133
A.1.2. Espectrómetro de coercitividad	134

A.2. Centros de Apoyo a la Investigación de la Universidad Complutense de Madrid	134
A.2.1. Variable Field Translation Balance: VFTB	134
A.2.2. Difracción de rayos-X	135
A.2.3. Espectroscopía de Plasma ICP-OES	136
A.2.4. Scanning Electron Microscopy: SEM	137
A.2.5. Análisis de Microsonda electrónica (EPMA): JEOL. Superprobe JXA-8900 M	137
A.3. Laboratorio del Institute for Rock Magnetism (Minneapolis, Minnesota) .	138
A.3.1. Vibrating Sample Magnetometer (VSM): a altas, bajas y temperatura ambiente	138
A.3.2. Magnetic Property Measurement System: MPMS	139
A.4. Laboratorio de Eidgenössische Technische Hochschule Zurich (ETH) . . .	140
A.4.1. Puente de susceptibilidad: MFK1-FA	140
A.4.2. Magnetometría de par	140
A.4.3. Vibrating Sample Magnetometer	140
B. Apéndice B: Unidades de medida	141
B.1. Unidades	141
 Referencias	 143
Lista de acrónimos	151

Capítulo 1

Motivación y objetivos

The things with which we concern ourselves in science appear in myriad forms, and with a multitude of attributes.

Richard Feynman (Six easy pieces)

1.1. Motivación

A lo largo de la última década se han utilizado datos de sedimentos lacustres como mejora de los modelos regionales y globales del campo geomagnético (Pavón-Carrasco et al., 2010; Korte y Constable, 2003). Estos datos han supuesto una ampliación tanto espacial como temporal de la base de datos utilizada en los modelos, pero también suponen el suavizado de la amplitud de la variación secular. La razón de este suavizado es un fenómeno conocido como “inclination shallowing”, por el cual la inclinación registrada difiere de la inclinación del campo magnético en el momento de la adquisición. El origen de este fenómeno es la fuerte anisotropía que experimentan las muestras, ocasionada principalmente por la compactación post-deposicional, pero que en minerales como el hematites, es una propiedad intrínseca del cristal (Morrish, 1994).

El hematites es uno de los principales portadores de remanencia de rocas sedimentarias, aunque también se puede encontrar en rocas metamórficas e ígneas. La intensidad de su magnetización es bastante inferior a la de otros minerales como la magnetita, pero resulta más estable, debido a que algunas muestras pueden alcanzar coercitividades de hasta 500 mT (Harstra, 1982), con temperaturas de Néel/Curie de 680 °C. El inconveniente, es que su alta anisotropía restringe la remanencia al plano basal, ocasionando que la diferencia en el registro de la inclinación pueda alcanzar los 40 ° (Garcés et al., 1996).

Una de las dos maneras de corregir y calibrar el grado de desviación de la inclinación es definir la relación existente entre el grado de somerización y la anisotropía magnética de la muestra. Las medidas de anisotropía magnética más empleadas son medidas de AMS, AAR (*Anisotropy of the Anhysteretic Remanence*, anisotropía de la remanencia) y

AIRM (*Anisotropy of the Isothermal Remanent Magnetization*, anisotropía de la remanencia isoterma) (Kodama, 2012). En el caso de muestras naturales ricas en hematites, la técnica más asequible, sencilla y rápida es la medida de la AMS, debido a que algunas de las muestras pueden necesitar campos superiores a los 5 T para alcanzar la saturación y poder realizar medidas de AIRM (Bilardello, 2015).

El problema de las medidas de AMS en muestras naturales de hematites es que se ha comprobado que los parámetros del elipsoide de anisotropía para una misma muestra, varían dependiendo del valor del campo aplicado (Hrouda, 2002, 2007, 2009). La razón de esta variación, es que el hematites, al igual que otros portadores de remanencia como son la pirrotina y la titanomagnetita, tiene una susceptibilidad inicial que exhibe una dependencia no lineal con el campo aplicado. Para la titanomagnetita, la relación de la susceptibilidad inicial con el campo, es función del contenido de titanio de la muestra (Jackson et al., 1998). En la pirrotina, la variación de la susceptibilidad es función del tamaño de grano (Worm et al., 1993). Sin embargo en el hematites, aún no se ha determinado cuál es el parámetro físico que condiciona la variación de la susceptibilidad inicial con el campo aplicado.

Según Dunlop (1971), en muestras SD (*Single Domain*, monodominio), en el rango de temperatura comprendido entre la transición de fase de primer orden y la de segundo orden que experimenta el hematites, el parámetro que controla la susceptibilidad inicial es la anisotropía que presenta el plano basal. El primero en medir dicha anisotropía fue Smith en 1920 (Smith, 1920). En su estudio Smith observó una anisotropía uniaxial en dicho plano, pero estudios posteriores realizados a principios de los 60 mostraron que algunos especímenes presentan anisotropía triaxial y otros uniaxial, sin establecerse cuál es la razón para exhibir un tipo u otro de anisotropía (Flanders y Schuele, 1964a; Sunagawa y Flanders, 1965; Vlasov y Fedoseyeva, 1968; Porath y Raleigh, 1967; Banerjee, 1963).

Como hemos comentado, el hematites es uno de los principales portadores de remanencia, pero dicha remanencia se puede ver alterada o borrada cuando el mineral sufre alguna de sus dos posibles transiciones de fase. En ambas transiciones se produce un cambio en el comportamiento magnético del mineral. En el caso de la transición de segundo orden, inducida únicamente por someter a la muestra a temperaturas superiores a la de Néel (680 °C), el comportamiento magnético pasa de un estado compuesto por un antiferromagnetismo imperfecto y un ferromagnetismo débil a un estado puramente paramagnético en el que no existe remanencia (Morrish, 1994; Dunlop y Özdemir, 2001). En el caso de la transición de primer orden, inducida por aplicación de campo, presión o por enfriar la muestra a temperaturas inferiores a -12°C , el comportamiento antiferromagnético imperfecto pasa a ser antiferromagnético puro, y la componente de ferromagnetismo débil puede verse aumentada o disminuida, ocasionando la alteración de la dirección e intensidad de la remanencia inicial o incluso facilitar el registro de una segunda componente (Morin, 1950; Morrish, 1994). Esta transición de primer orden es conocida como transición de Morin, y tiene especial interés porque la temperatura a la que ocurre es fácilmente alcanzable en algunas zonas de la superficie terrestre y sobre todo, en la superficie de Marte. Por lo tanto, averiguar qué ocurre en este punto, si se

pierde la remanencia y no se recupera al volver a aumentar la temperatura, si se recupera en la misma dirección o si existe una nueva remanencia secundaria, son algunas de las preguntas a resolver. Máxime cuando algunos autores consideran que una de las posibles causas de anomalías magnéticas en la superficie de la Tierra y de Marte pueden deberse a las distintas transiciones de fase del hematites (Kiss et al., 2005).

Según lo expuesto, son varias las preguntas abiertas sobre el comportamiento magnético de muestras naturales de hematites y su interés en magnetismo de rocas:

- ¿Cuál o cuáles son los factores que controlan el comportamiento de la susceptibilidad inicial?
- ¿Es posible establecer un modelo matemático que permita la separación de subfábricas magnéticas ricas en hematites, como ya hay para minerales como la pirrotina y la titanomagnetita? (Hrouda, 2007).
- ¿De qué depende que el plano basal exhiba distintos tipos de anisotropía?
- ¿Qué ocurre con la remanencia cuando la muestra es calentada a lo largo de la temperatura de Morin?

En los últimos dos años, con la intención de dar respuesta a algunas de estas preguntas se ha abierto un nuevo punto de discusión, ¿es la estructura cristalográfica trigonal o monoclinica? (Przeniosło et al., 2014).

1.2. Objetivos

De acuerdo con las problemáticas planteadas anteriormente, los objetivos principales de este trabajo son:

- Clasificar los distintos comportamientos de la susceptibilidad inicial en función del campo aplicado.

En los artículos Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2012); Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2015), presentados en el capítulo 4 de esta tesis, se recogen las distintas medidas de susceptibilidad inicial realizadas, para un rango de campo comprendido entre 2 – 450 A/m, en distintos tipos de muestras naturales: cristales y fracciones en polvo. Dichas medidas nos han permitido distinguir hasta cuatro tipos distintos de comportamiento de la susceptibilidad inicial.

- Caracterizar las muestras naturales.

Para estimar la composición exacta y establecer las diferencias entre las distintas muestras se han realizado estudios de difracción de rayos X, espectrometría de masas, microsonda y microscopía electrónica. Los resultados se muestran en los artículos: Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2012); Martín-Hernández y Guerrero-Suárez (2012); Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2015).

- Estudiar los posibles factores que controlen la susceptibilidad inicial.

Varios parámetros, magnéticos y no magnéticos, han sido seleccionados para estudiar su influencia en la susceptibilidad inicial. Dichos factores son: el tamaño de grano, la cantidad y tipo de cationes y fases magnéticas, la cristalinidad de las muestras, la interacción entre fases y la estructura de red y de dominios. Los resultados se encuentran en los artículos: Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2012); Martín-Hernández y Guerrero-Suárez (2012); Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2015).

- Determinar la influencia del campo máximo en el elipsoide de AMS.

Se han realizado medidas de AMS para los distintos comportamientos de susceptibilidad inicial a distintos valores de campo. Los resultados se encuentran en Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2012).

- Establecer la fiabilidad del elipsoide de AMS en función del error instrumental.

Con el fin de asegurarnos de que los resultados obtenidos no son causa de una imprecisión instrumental o un artefacto matemático, en el capítulo 3, se realiza un análisis sobre la fiabilidad de los métodos estadísticos, empleados en el análisis de AMS, en función de la resolución instrumental. Los resultados se muestran en Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2014) después de explicar brevemente qué es la AMS, cómo se calcula su elipsoide y los posibles factores que la controlan.

- Desarrollo de aplicaciones informáticas.

Para poder realizar el estudio de fiabilidad de los métodos estadísticos ha sido necesario desarrollar una subrutina en lenguaje R. Este software además de proporcionar las direcciones principales con su error, para distintos métodos estadísticos, permite determinar el número necesario de medidas para alcanzar una fiabilidad del 95 %.

- Determinar la influencia de la susceptibilidad inicial en la anisotropía magnética del plano basal y viceversa.

Para determinar tipo de anisotropía en el plano basal, y cuantificar la constante de anisotropía del mismo, se han realizado medidas de anisotropía a alto y bajo campo. Los resultados obtenidos se encuentran publicados en Martín-Hernández y Guerrero-Suárez (2012).

- Cuantificar la constante de anisotropía y establecer, si es posible, un modelo empírico que relacione el tipo de anisotropía con parámetros magnéticos.

Además de las medidas de anisotropía se han realizado medidas de caracterización magnética con el fin de poder establecer un modelo empírico que relacione el tipo de anisotropía con parámetros magnéticos como la coercitividad y la magnetización, además de cuantificar la constante de anisotropía del plano basal.

- Determinar el comportamiento de la susceptibilidad inicial por debajo de la transición de Morin.

Medidas de susceptibilidad AC y ciclos menores, nos permiten determinar el comportamiento de la susceptibilidad inicial en el rango de temperaturas de 5 – 300 K y 77 K respectivamente. Los resultados se encuentran en Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015).

- Determinar el comportamiento de la remanencia en el rango de temperaturas 5 – 300 K.

Curvas de ZFC-FC (*Zero Field Cooled - Field Cooled*), nos muestran el comportamiento de la remanencia de las muestras naturales. Los distintos comportamientos observados se recogen en Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015).

Capítulo 2

Magnetismo de la materia

In the discovery of secret things and in the investigation of hidden causes, stronger reasons are obtained from sure experiments and demonstrated arguments than from probable conjectures and the opinions of philosophical speculators of the common sort.

William Gilbert

Resumen:

En el magnetismo de rocas se fusionan el estudio de materiales magnéticos y el geomagnetismo y paleomagnetismo. Surgió como una nueva disciplina en la primera mitad del s. XX cuando científicos como Thellier, Koenigsberger, Nagata y Néel aplicaron métodos empleados en el estudio de materiales magnéticos a muestras naturales como son las rocas ígneas. El estudio les permitió explicar el origen de la remanencia observada en dichas rocas y su capacidad para perdurar a escala geológica. Desde entonces son muchas y variadas las aplicaciones relacionadas con el magnetismo de rocas y extensa la bibliografía publicada. Por ello, la intención de este capítulo no es el desarrollo detallado del magnetismo de rocas sino exponer brevemente los conceptos fundamentales que surgirán a lo largo de esta tesis, centrándome en aquellos que están relacionados con el tipo de magnetismo que exhibe el hematites.

2.1. Introducción

El magnetismo es un efecto cuántico de la materia que podemos observar a simple vista y cuyo origen reside en los momentos magnéticos permanentes e inducidos de los átomos. Los momentos magnéticos permanentes son una consecuencia directa de los movimientos que experimenta el electrón en el átomo: el movimiento alrededor del núcleo conocido como momento angular orbital, y el movimiento alrededor de su propio eje

llamado momento de espín. Los momentos inducidos son el resultado del par magnético que experimenta el eje de rotación del átomo cuando es sometido a un campo magnético externo.

Supongamos ahora que en lugar de un átomo libre, tenemos un conjunto de átomos que ocupan un cierto volumen V . El promedio de todos los momentos magnéticos atómicos ($\boldsymbol{\mu}$) del material dará lugar a una propiedad macroscópica conocida como magnetización (\mathbf{M}), $\mathbf{M} = N\boldsymbol{\mu}$, donde N es el número total de momentos por unidad de volumen. En ausencia de un campo magnético aplicado, esta magnetización puede ser nula por varias razones, como veremos más adelante. Pero, ¿qué ocurre cuando la muestra es sometida a un campo externo \mathbf{H} ? En estos casos, en el interior de la muestra se produce un campo conocido como inducción magnética \mathbf{B} , resultado del campo aplicado y de la magnetización inducida,

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} . \quad (2.1.1)$$

La relación entre la magnetización y el campo magnético aplicado es lo que se conoce como susceptibilidad magnética, k ,

$$\mathbf{M} = k\mathbf{H} . \quad (2.1.2)$$

La susceptibilidad es una propiedad magnética fácil de medir, que nos permite determinar la capacidad con que los momentos magnéticos de una muestra, inducidos o permanentes, pueden alinearse en la dirección del campo aplicado. Conocer la susceptibilidad de un material nos permite clasificarlo según su comportamiento magnético distinguiendo entre diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo.

Hemos comentado que en ausencia de un campo externo la magnetización puede ser nula, pero también que existen rocas que conservan una magnetización remanente a escala geológica. La razón de que algunos minerales puedan presentar magnetización de forma espontánea es porque experimentan algún tipo de interacción magnética a nivel subatómico. A lo largo de este capítulo resumiremos las características principales de los distintos comportamientos magnéticos y explicaremos qué es la anisotropía magnética y los distintos mecanismos que pueden causarla (Cullity y Graham, 2011; Jiles, 1991). Para una descripción rigurosa más detallada, puede encontrarse en textos específicos de magnetismo de la materia como Cullity y Graham (2011); Jiles (1991); Bozorth (1993); Coey (2010).

2.2. Comportamientos magnéticos

2.2.1. Diamagnetismo

Todos los materiales sometidos a un campo magnético tienen una componente diamagnética como resultado del movimiento de precesión de sus orbitales. El diamagnetismo es el comportamiento dominante cuando todos los cationes de la red cristalina tienen sus orbitales completos. En estos casos los momentos magnéticos que dominan

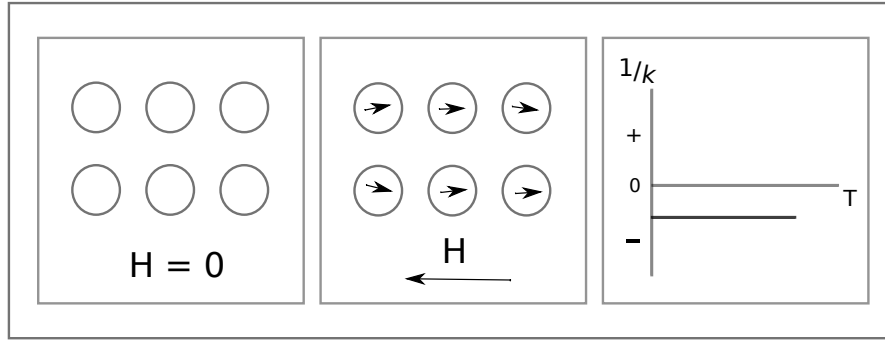


Figura 2.1: Ejemplo de diamagnetismo. De izquierda a derecha: comportamiento diamagnético en ausencia de campo externo, comportamiento diamagnético en presencia de campo externo y comportamiento del inverso de la susceptibilidad diamagnética en función de la temperatura.

son inducidos. Pero esta componente se ve enmascarada por otros comportamientos si la muestra posee momentos magnéticos permanentes.

El momento inducido en un material diamagnético tiene sentido opuesto al campo aplicado lo que significa que la susceptibilidad de estos minerales es negativa (Fig. 2.1). Otra característica de estos materiales es que la susceptibilidad es constante, independiente de la temperatura y de la intensidad del campo aplicado. El orden de magnitud de la susceptibilidad, k es de $10^{-5} - 10^{-6}$ [SI]. Elementos como el cobre, el oro, la plata y el bismuto son diamagnéticos, así como los minerales cuarzo, calcita y feldespato.

2.2.2. Paramagnetismo

La primera característica que tiene que tener un material paramagnético es que los átomos que lo constituyan tengan capas electrónicas incompletas y que por tanto sus orbitales posean un momento magnético de espín no nulo (Jiles, 1991). En ausencia de campo magnético aplicado, los momentos de espín de un material paramagnético se encuentran distribuidos de manera aleatoria, lo que implica que no existe una magnetización espontánea. Pero cuando son sometidos a campos magnéticos, estos momentos permanentes se alinean estadísticamente en la dirección del campo aplicado. Como consecuencia de esta alineación, la susceptibilidad paramagnética se define como una variable positiva (Fig. 2.2). Pero al contrario que en el diamagnetismo, esta propiedad depende de la temperatura y de la intensidad del campo aplicado cuando ésta es muy elevada. Para campos pequeños como los que usaremos a lo largo de toda la tesis, la susceptibilidad paramagnética se rige por la conocida Ley de Curie,

$$k = \frac{\mu_0 \mu M_0}{k_B} \frac{1}{T} = \frac{C}{T} . \quad (2.2.1)$$

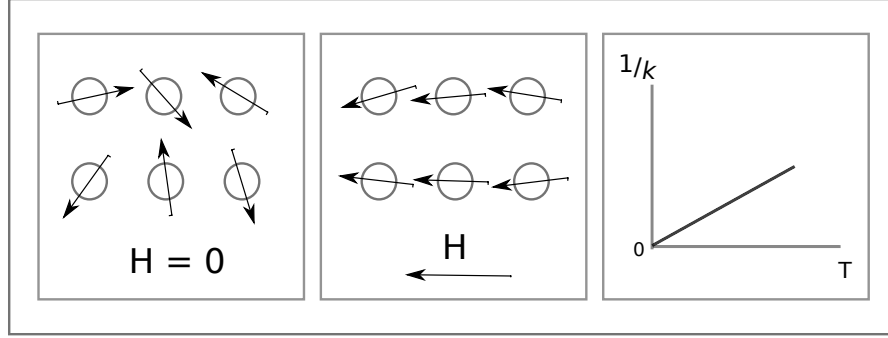


Figura 2.2: Ejemplo de paramagnetismo. De izquierda a derecha: comportamiento paramagnético en ausencia de campo externo, comportamiento paramagnético en presencia de un campo externo, comportamiento del inverso de la susceptibilidad paramagnética en función de la temperatura.

donde $M_0 = \frac{N\mu}{\Delta V}$, es el máximo valor de magnetización posible, obtenido cuando todos los momentos están perfectamente alineados con el campo, conocida como magnetización de saturación y k_B es la constante de Boltzmann.

El valor de la susceptibilidad paramagnética es varios órdenes superior al de la diamagnética, con valores comprendidos entre $10^{-3} - 10^{-5}$ [SI]. Elementos como el aluminio y el platino y minerales como la pirita, la serpentinita y la biotita son algunos ejemplos de minerales paramagnéticos.

2.2.3. Ferromagnetismo

En ciertos materiales, los momentos magnéticos permanentes pueden interactuar colectivamente y producir un orden magnético de largo alcance que puede dar lugar a una magnetización espontánea. Estos materiales son conocidos como ferromagnéticos (sensu lato). Las interacciones que involucran al momento de espín dentro de un volumen de átomos o en un cristal como es el caso de estudio de esta tesis tienen distinto origen. Las más importantes son la interacción espín-espín también conocida como interacción de canje, y la interacción espín-órbita. Dependiendo del tipo de interacción de canje que se produzca entre las distintas subredes del cristal, el material exhibirá un subtipo distinto de ferromagnetismo.

La variación de la magnetización ferromagnética en función del campo magnético aplicado da lugar a una curva conocida como ciclo de histéresis (Figura 2.3). Este fenómeno es exclusivo de los distintos tipos de ferromagnetismo que muestran magnetización espontánea. Cada muestra de material tiene una curva característica que depende del material y de su historia previa, y en la que se pueden reconocer tres zonas diferentes: la zona reversible, la zona lineal y la zona de saturación. La zona reversible se produce para los campos más bajos y se caracteriza porque si hacemos decrecer gradualmente el campo aplicado, la curva de magnetización decrece del mismo modo que había aumenta-

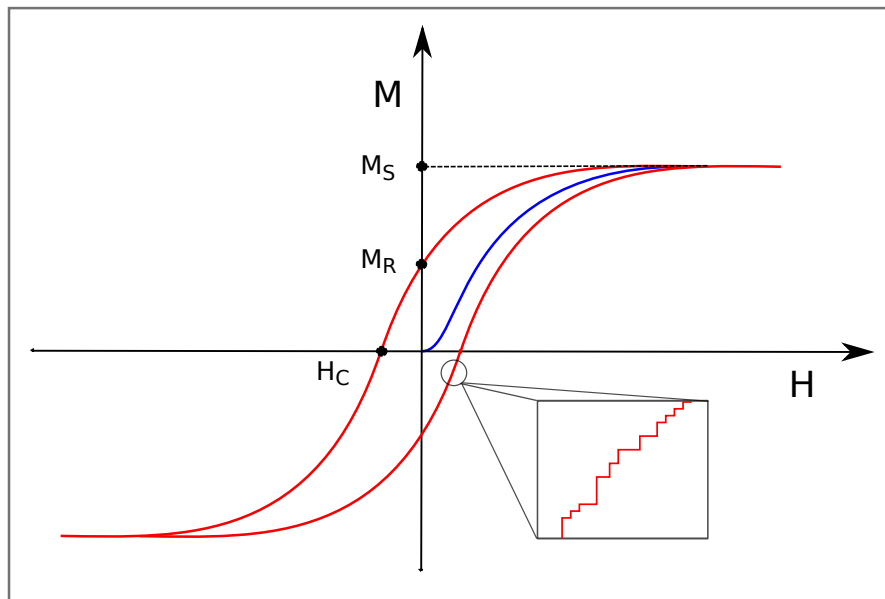


Figura 2.3: Ejemplo de ciclo de histéresis. En el detalle se muestran los saltos de Barkhausen.

do. La zona de saturación se caracteriza porque la magnetización no aumenta por mucho que lo haga el campo aplicado. La zona lineal, es la comprendida entre la reversible y la de saturación. De un ciclo de histéresis se obtienen tres parámetros magnéticos que identifican a cada material. Estos parámetros son:

- La magnetización de saturación (M_s). Este parámetro indica el máximo valor de magnetización que puede alcanzar el material, es decir, cuando todos los momentos están alineados con el campo aplicado.
- La magnetización remanente (M_R). Es el valor de la magnetización que permanece una vez que se anula el campo magnético externo.
- El campo coercitivo o coercitividad (H_c). Es la intensidad del campo aplicado necesario para hacer nula la magnetización de la muestra.

Para un cierto rango de temperatura, inferior a una temperatura crítica T_c que depende de cada mineral, el comportamiento magnético de cada muestra dependerá del subtipo de ferromagnetismo que posea, todos ellos muy distintos al diamagnetismo y al paramagnetismo. Pero una vez superada esta T_c , el mineral volverá a comportarse como un paramagnético, se produce una transición de fase en la que la agitación térmica destruye la interacción magnética.

2.2.3.1. Ferromagnetismo: sensu stricto.

El ferromagnetismo consiste en el alineamiento paralelo de los distintos momentos magnéticos permanentes del átomo. Existen diversos modelos teóricos que explican los fenómenos observados en ferromagnetismo, como pueden ser el modelo de momento localizado o el de bandas de electrones itinerantes (Jiles, 1991). En la actualidad, ninguno de ellos consigue reproducir todos los fenómenos observados en el espectro completo de campos y temperaturas.

La primera característica del ferromagnetismo es la presencia de un ciclo de histéresis como relación entre el campo aplicado y la imanación (Figura 2.3). La segunda característica, es una transición de fase a la temperatura crítica, T_c , denominada temperatura de Curie, por debajo de la cual los materiales ferromagnéticos poseen magnetización espontánea. Por encima de ella, la agitación térmica los transforma en paramagnéticos.

La susceptibilidad ferromagnética es positiva, además de dependiente de la temperatura y del campo aplicado (Figura 2.4). Para $T > T_c$, la susceptibilidad en la fase paramagnética viene dada por una modificación de la ley de Curie para estructuras cristalinas, denominada ley de Curie-Weiss,

$$k = \frac{\mu_0 \mu M_0}{k_B} \frac{1}{T - T_c} = \frac{C}{T - T_c}, \quad (2.2.2)$$

donde C es conocida como la constante de Curie y T_c es,

$$T_c = \frac{\mu_0 \mu N_w M_0}{k_B}, \quad (2.2.3)$$

Donde μ_0 es la permeabilidad del vacío, μ el momento magnético efectivo, N_w la constante adimensional que determina el acoplamiento ferromagnético, M_0 la magnetización y K_B la constante de Boltzmann.

En el caso de $T < T_c$, el comportamiento de la susceptibilidad dependerá de la intensidad del campo aplicado. Para campos inferiores a 1 mT, la mayoría de minerales ferromagnéticos muestran una susceptibilidad lineal con el campo aplicado, donde la magnetización es un proceso reversible. Para intensidades de campo superiores, la susceptibilidad ferromagnética es una variable que no está definida y que es dependiente de la temperatura, del campo aplicado y de la muestra. En estos casos, la susceptibilidad se tiene que determinar de forma experimental como puede ser a través de los ciclos de histéresis o de las curvas termomagnéticas. Algunos materiales ferromagnéticos clásicos pueden ser el hierro, el níquel, el cobalto o el gadolinio.

2.2.3.2. Ferrimagnetismo.

Macroscópicamente el comportamiento físico de los materiales ferrimagnéticos es muy similar al de los ferromagnéticos, mostrando ciclo de histéresis y magnetización espontánea, pero su origen es diferente. En el caso de los ferromagnéticos, todos los momentos magnéticos permanentes están orientados en la misma dirección, paralelos;

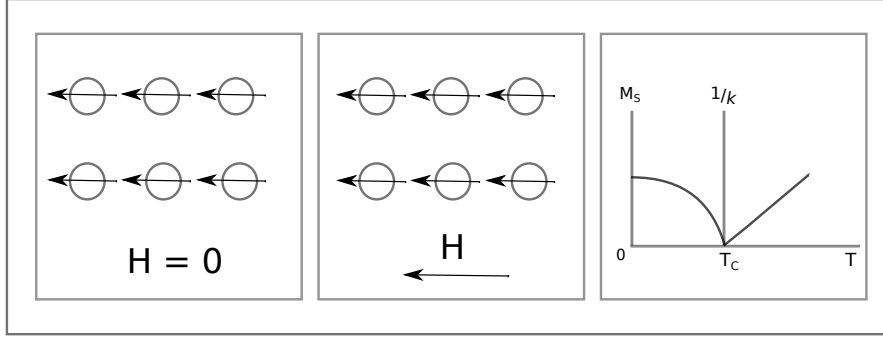


Figura 2.4: Ejemplo de ferromagnetismo sensu stricto. De izquierda a derecha: comportamiento ferromagnético en ausencia de campo externo, comportamiento ferromagnético en presencia de campo externo y comportamiento del inverso de la susceptibilidad ferromagnética y magnetización en función de la temperatura.

en los ferrimagnéticos, la magnetización es el resultado de una descompensación entre los momentos de dos subredes, subred A y subred B, con momentos opuestos.

Al igual que en los ferromagnéticos, la susceptibilidad de un ferrimagnético para una temperatura inferior a la de Curie, no está definida. En la fase paramagnética, la susceptibilidad dependerá de la magnetización de las dos subredes,

$$k = \frac{\mu_0(M_A + M_B)}{B} = \frac{\mu_0 T(C_A + C_B) - 2N_w C_A C_B}{\mu_0(T^2 - T_c^2)} \quad (2.2.4)$$

donde C_A y C_B son constantes asociadas a cada subred y N_w la constante adimensional que determina el acoplamiento entre las subredes. La temperatura de Curie es definida como,

$$T_c = \frac{N_w}{\mu_0} (C_A C_B)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.5)$$

Uno de los principales ferrimagnéticos en magnetismo de rocas es la magnetita, un mineral con estructura tipo espinela. Esta estructura tiene una celda unidad con una subred de ocho posiciones tetraédricas, llamémosla subred A, y otra subred B, con dieciséis posiciones octaédricas. En cada subred A y B, los momentos magnéticos se disponen de forma paralela, pero antiparalela con respecto a la otra subred. La diferencia en la intensidad de la magnetización de cada subred es lo que origina una magnetización no nula del cristal (Fig. 2.5).

Otros minerales ferrimagnéticos de interés en magnetismo de rocas son las titanomagnetitas, las maghemitas y las greigitas.

2.2.3.3. Antiferromagnetismo.

Supongamos que las magnetizaciones de las dos subredes comentadas en la sección 2.2.3.2 son iguales, el resultado sería una magnetización espontánea nula y el material

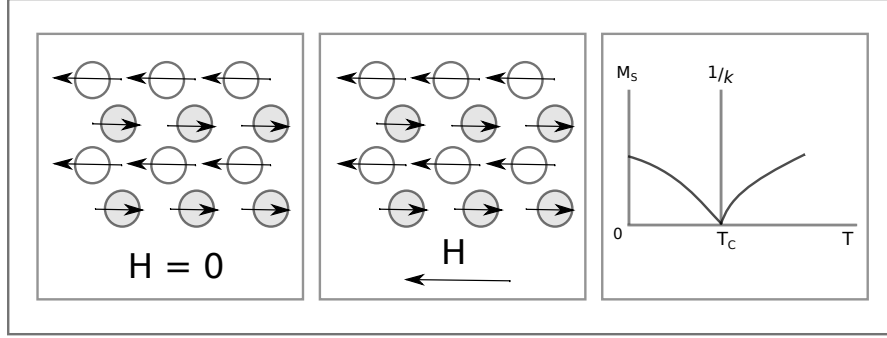


Figura 2.5: Ejemplo de ferrimagnetismo. Los átomos blancos indican los átomos de la subred A y los grises los de la subred B. De izquierda a derecha: comportamiento ferrimagnético en ausencia de campo externo, comportamiento ferrimagnético en presencia de campo externo y comportamiento del inverso de la susceptibilidad ferrimagnética y magnetización en función de la temperatura.

se denominaría antiferromagnético.

Para los materiales antiferromagnéticos, la temperatura en la que ocurre la transición de fase se denomina temperatura de Néel, T_N . La susceptibilidad para una temperatura superior a la T_N se define como,

$$k = \frac{\mu_0 2CT - 2N_w C^2}{\mu_0 \left(T^2 - \left(\frac{N_w}{\mu_0} C \right)^2 \right)} = \frac{2C\mu_0}{\mu_0 T + N_w C} = \frac{2C}{T + T_N} \quad (2.2.6)$$

done N_w y C son las constantes del acoplamiento entre las subredes y la constante de las subredes respectivamente. La temperatura de Néel es,

$$T_N = \frac{N_w}{\mu_0} C \quad (2.2.7)$$

En la zona antiferromagnética, por debajo de la T_N , la susceptibilidad muestra dos comportamientos distintos según sea el ángulo que forme la orientación del espín con el campo aplicado,

- $H_a \perp$ al eje de los espines: la susceptibilidad es constante e independiente de la temperatura y se define como,

$$k_{\perp} = \frac{\mu_0}{N_w} \quad (2.2.8)$$

- $H_a \parallel$ al eje de los espines: la energía magnética no varía cuando los espines de las dos subredes forman ángulos iguales con el campo. Por tanto a $T = 0K \rightarrow k_{\parallel}(0) = 0$, e irá aumentando de forma progresiva hasta que a la T_N sea igual a la susceptibilidad perpendicular.

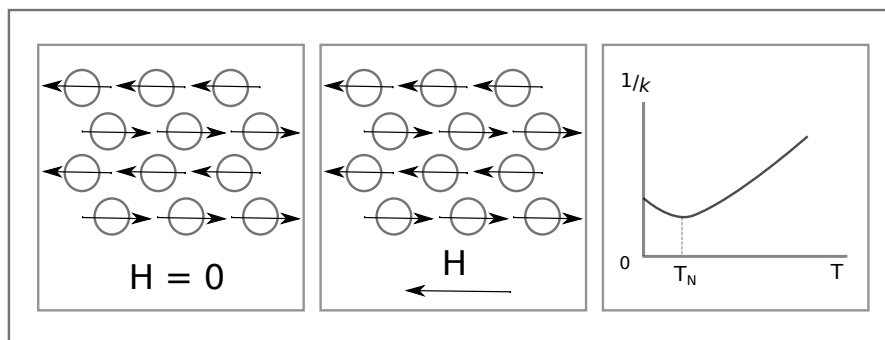


Figura 2.6: Ejemplo de antiferromagnetismo. De izquierda a derecha: comportamiento antiferromagnético en ausencia de campo externo, comportamiento antiferromagnético en presencia de campo externo y comportamiento del inverso de la susceptibilidad antiferromagnética y magnetización en función de la temperatura.

En el caso de una muestra policristalina antiferromagnética, la susceptibilidad por debajo de T_N será un promedio de k_{\perp} y k_{\parallel} dado por $k = \frac{k_{\parallel} + 2k_{\perp}}{3}$.

El hematites es uno de los minerales antiferromagnéticos más destacados en magnetismo de rocas junto con la ilmenita, la goethita y la pirrotina. Pero el caso del hematites es un antiferromagnetismo particular denominado antiferromagnetismo cantedo o imperfecto, en el que la orientación de los momentos resultantes de las dos subredes no es completamente antiparalela. Esta descompensación en la orientación provoca que el hematites exhiba una magnetización espontánea por debajo de su temperatura crítica. Aunque su magnetización es bastante menos intensa que la de minerales ferrimagnéticos como la magnetita.

2.2.3.4. Otros tipos de magnetismo.

Además de los tipos de magnetismo nombrados existen otros como son el helimagnetismo o el vidrio de espín. El helimagnetismo es un caso especial de ferromagnetismo en el que la orientación de las distintas subredes no forma un ángulo de 0° (ferromagnetismo) ni de 180° (antiferromagnetismo) y ni siquiera se mantiene constante a lo largo de todas las subredes. Este fenómeno se conoce como helimagnetismo debido a que la orientación de los momentos a lo largo del eje perpendicular a todas las subredes muestra un efecto hélice. Es el caso de algunas tierras raras como el holmio o el $MnAu_2$. En el vidrio de espín, se dan a la vez acoplamientos ferromagnéticos y antiferromagnéticos, pero de forma aleatoria, lo que implica un alto grado de frustración en las muestras. Se han registrado estados magnéticos de vidrios de espín en compuestos de Fe en meteoritos.

2.2.3.5. Teoría de dominios

Los minerales ferromagnéticos se definen como materiales que a escala atómica se caracterizan por tener una magnetización espontánea. Pero ¿qué ocurre a escala macroscópica, por qué una muestra de hierro no muestra magnetización?. A medida que un cristal crece, los momentos magnéticos del material se van agrupando en pequeñas regiones de magnetización constante llamadas dominios magnéticos, tal y como propuso Weiss (1906). Cada uno de estos dominios se caracteriza por tener una magnetización uniforme e igual a la magnetización de saturación, pero con dirección distinta a la de los dominios adyacentes, de tal forma que a escala macroscópica la magnetización total se verá minimizada o incluso anulada, disminuyendo la energía magnética almacenada en el material (Cullity y Graham, 2011). El cambio en la dirección de dos dominios adyacentes se produce de forma continua (Figura 2.7), lo que da lugar a una pequeña región de almacenamiento de energía conocida como pared de dominio (Bertotti, 1998). Se definen dos tipos extremos de paredes de dominios, paredes de Bloch, en las que la imanación cambia desde la dirección de un dominio a la dirección del dominio adyacente en el plano de la pared y paredes de Néel, en las que la rotación de la imanación se produce en el plano perpendicular al plano de la pared (Jiles, 1991).

Dependiendo del número de dominios de la muestra estaremos ante estructuras SD, PSD (*Pseudo Single Domain*, pseudodominio) o MD (*Multi Domain*, multidominio). El primer tipo es el que más interés tiene en el campo del paleomagnetismo por ser altamente efectivo a la hora de retener una imanación remanente a lo largo del tiempo (Butler, 1992).

La estructura de dominios no es una estructura fija y única para cada material. La formación de una estructura u otra es el resultado del balance energético de todas las fuentes de anisotropía del sistema para conseguir un estado de mínima energía para una temperatura y campo externo dados. Según el modelo clásico de la teoría de Landau-Lifshitz, la energía libre de Gibbs será la suma de un término de energía magnetostática, un término de energía magnetoelástica, un término de energía magnetocristalina y el término correspondiente a la energía de Zeeman (Landau y Lifshitz, 1935; Cullity y Graham, 2011).

La evolución de los dominios de un material cuando son sometidos a un campo magnético externo está íntimamente relacionado con la formación de los ciclos de histéresis de dicho material (Della Torre, 1999). El aumento de imanación en materiales multidominio se produce con el traslado de la pared de dominio en un mecanismo denominado “unpinning” que extiende poco a poco la imanación. A causa del movimiento brusco de la pared, se observan saltos en el ciclo de histéresis conocidos como “saltos de Barkhausen” (Figura 2.3) (Barkhausen, 1919; Bozorth, 1956; Cullity y Graham, 2011).

En los cristales de hematites, existen numerosos registros sobre las particularidades de los dominios magnéticos, estructura, dimensión y tamaño de paredes. Una revisión exhaustiva se puede encontrar en el capítulo 11 de Morrish (1994). Existen incluso, registros de estados de dominios para temperaturas inferiores a la transición de Morin, debido fundamentalmente a estrés interno y defectos (Morrish, 1994). Más recientemente, se

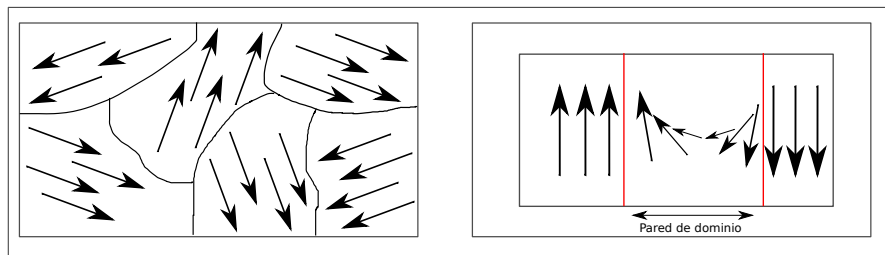


Figura 2.7: A la izquierda ejemplo de estructura de dominios. A la derecha representación de una pared de dominio.

han cuantificado los efectos de la dimensión de las partículas de hematites en la distribución de los dominios magnéticos con observaciones directas a temperatura ambiente (Halgedahl, 1998). Sin embargo, hasta ahora no se conoce dicha cuantificación a bajas temperaturas y su efecto en la imanación y susceptibilidad a bajo campo.

2.3. Anisotropía magnética

Hemos mencionado que la estructura de dominios puede ocasionar que la magnetización de una muestra no sea homogénea en todo su volumen, pero los dominios no son la única razón por la que puede diferir la magnetización dentro de un material. A esta falta de homogeneidad espacial de las propiedades magnéticas de cualquier material/mineral es lo que se conoce como anisotropía magnética. La anisotropía es la consecuencia directa de la ruptura de simetría de la energía almacenada en la muestra. Independientemente del mecanismo o mecanismos que ocasionen la anisotropía de cualquier propiedad (susceptibilidad, remanencia), el resultado macroscópico observado, es que la magnitud de dicha propiedad varía en función de la dirección, siendo favorecidas aquellas direcciones que satisfacen la condición de equilibrio energético.

Las direcciones en las que la alineación de los momentos reduce al mínimo la energía almacenada en la muestra son conocidas como direcciones fáciles. Y aquellas en las que la energía es máxima son referidas como direcciones difíciles. Dependiendo de la cantidad de direcciones fáciles que muestra una propiedad, la anisotropía puede ser uniaxial, biaxial, cúbica o triaxial.

El origen microscópico, desarrollo matemático y términos que contribuyen a la anisotropía magnética pueden encontrarse en textos dedicados al magnetismo de la materia (Coey, 2010; Bozorth, 1993). Estudios específicos orientados al magnetismo de rocas se incluirían en los textos de Collinson (2013); Banerjee y Stacey (1967); O'reilly (2012); Dunlop y Özdemir (2001). La interpretación específica orientada a la anisotropía magnética en el contexto del paleomagnetismo tiene como libro básico el texto de Tarling y Hrouda (1993).

2.3.1. Mecanismos de anisotropía magnética

Dependiendo de cuál sea el origen o el mecanismo que provoque la falta de homogeneidad, se distinguen distintos tipos de anisotropía:

2.3.1.1. Anisotropía magnetocristalina

Este tipo de anisotropía está directamente relacionada con la estructura cristalina de la muestra, su principal causante es la interacción espín-órbita. Cuando un cristal es sometido a un campo magnético externo, los espines tratan de alinearse en la dirección del campo aplicado. Este movimiento de alineación intenta arrastrar a su vez al orbital que se encuentra fuertemente acoplado a la estructura del cristal. Si la energía suministrada no supera las interacciones espín-órbita y órbita-red, la magnetización mostrará las direcciones preferentes de la estructura cristalográfica de la muestra. Esto es, para muestras cuya magnetización está gobernada por la anisotropía magnetocristalina, si la anisotropía es cúbica, estará reflejando las propiedades de simetría de un sistema cúbico y si es uniaxial, reflejará sistemas de simetría cilíndrica como son el hexagonal y tetragonal.

2.3.1.2. Anisotropía de forma

La forma física de un grano o partícula ferromagnética puede producir anisotropía debido a la energía magnetostática almacenada en ella. Si la muestra es esférica, la magnetización será uniforme, pero si no lo es, la magnetización se verá favorecida en la dirección del eje más largo de la muestra, produciendo una anisotropía conocida como anisotropía de forma.

2.3.1.3. Anisotropía magnetoelástica

Existen varias formas de inducir anisotropía en una muestra, y una de ellas es aplicando una tensión mecánica. La deformación elástica introducida en el material al aplicar la tensión puede modificar la simetría cristalográfica y por lo tanto los ejes de fácil imanación. La relación entre la tensión aplicada y la anisotropía inducida es una constante denominada magnetostricción. Esta constante puede ser positiva o negativa. Cuando es positiva, el eje de imanación inducido se orienta paralelo a la dirección de la tensión aplicada. Cuando es negativa, la dirección de fácil imanación es perpendicular a la dirección de la tensión.

La anisotropía magnetoelástica es un fenómeno reversible y “bidireccional”. Lo que significa que igual que una tensión aplicada puede cambiar la estructura magnética de una muestra, una muestra sometida a un campo magnético puede sufrir variaciones lineales de las dimensiones que se encuentran en la dirección del campo magnético aplicado.

La magnetostricción es un fenómeno que ocurre en todas las sustancias puras, a medida que se introducen cationes distintos a los de la red, la constante magnetostrictiva disminuye.

2.3.1.4. Anisotropía de intercambio

La anisotropía de intercambio es una consecuencia directa de la interacción de canje que se produce entre subredes ferromagnéticas y antiferromagnéticas. Pero para que se pueda observar la anisotropía de intercambio no sólo tienen que estar en contacto estos dos tipos de subredes. Otras dos circunstancias son necesarias: i) que la subred antiferromagnética tenga una fuerte anisotropía magnetocristalina y ii) que exista un enfriamiento en presencia de campo por debajo de la temperatura de Néel del antiferromagnético.

Este tipo de anisotropía se caracteriza por dos fenómenos distintos dependiendo de si la interacción entre las subredes es dominante o lo es la anisotropía. Si la anisotropía es dominante, los ciclos de histéresis experimentarán un desplazamiento en el eje X, es lo que se conoce como “exchange bias”. Si quien domina es la interacción entre las subredes, los ciclos de histéresis se verán ensanchados, aumenta el campo coercitivo de la muestra. Estos fenómenos son observables siempre y cuando la temperatura sea inferior a la temperatura de Néel.

2.3.1.5. Anisotropía de superficie

La anisotropía de superficie se produce en muestras de tamaño de grano muy pequeño, nanopartículas, en las que la relación del área superficial es proporcional al volumen del grano, o en sistemas de baja dimensionalidad (espesores muy finos). La rotura de simetría en la superficie de la muestra aporta nuevos términos a la energía de anisotropía que no aparece en muestras tridimensionales. Las principales fuentes de este tipo de anisotropía son la interacción dipolar magnética y la interacción espín-órbita.

La contribución superficial es inversamente proporcional al espesor de la muestra, cuanto menor sea éste, mayor será la contribución de la anisotropía superficial. Una consecuencia directa de la anisotropía de superficie es la rotación del eje de fácil imanación cuando el espesor es inferior a un valor crítico. En estos casos el eje de fácil imanación pasa de estar contenido en la superficie de la muestra, a ser perpendicular a ella.

2.3.1.6. Anisotropía textural

En muestras policristalinas, los granos constituyentes pueden orientarse de forma aleatoria resultando que las anisotropías individuales de los granos al promediarse en todo el volumen no muestren anisotropía total en la muestra. Pero puede darse el caso que el cristal muestre una orientación preferente, fenómeno conocido como textura cristalográfica, y entonces la anisotropía de la muestra estará condicionada por la anisotropía promedio de todos los granos individuales. Dependiendo de cómo se formó la muestra y de su forma, existen distintos tipos de textura cristalográfica: fibrosa, laminar, cúbica, de deformación, recristalización...

2.3.1.7. Anisotropía de alineamiento de dominios

Este tipo de anisotropía se manifiesta principalmente en medidas realizadas a bajo campo, como la susceptibilidad inicial, donde los dominios no tienen la energía necesaria para girarse en la dirección del campo magnético aplicado. Principalmente se ven afectados por esta anisotropía los granos monodominio y los materiales en los que la formación de dominios esté condicionada por direcciones preferentes.

Capítulo 3

AMS

*Physicists like to think that all you have to do
is say, these are the conditions, now what
happens next?*

Richard Feynman

Resumen:

En el capítulo anterior hablamos de la anisotropía y de los distintos mecanismos que pueden producirla. En este capítulo nos centraremos en la anisotropía que sufre una propiedad física en concreto, la susceptibilidad magnética a bajo campo (AMS). La forma empírica de determinar la AMS, es realizar medidas de susceptibilidad a bajo campo siguiendo un esquema de diferentes orientaciones. Posteriormente, estas medidas son analizadas mediante métodos estadísticos, con la finalidad de obtener el mejor ajuste del elipsoide de anisotropía que será utilizado en estudios de interpretación geológica. Al final de este capítulo, se realiza un estudio de fiabilidad de dichos métodos estadísticos en función del número de medidas y del error instrumental, para dos casos extremos: muestras anisotrópicamente débiles y muestras magnéticamente débiles.

3.1. Introducción

La AMS es la variabilidad direccional de la susceptibilidad magnética a bajo campo. Esta variabilidad direccional puede deberse a factores de origen interno o a factores externos a la muestra. Factores internos como pueden ser la estructura cristalográfica, la anisotropía intrínseca, la estructura de dominios o la forma física de los granos magnéticos y factores externos como es cualquier proceso físico/geológico lo suficientemente intenso o prolongado en el tiempo como para reorientar las direcciones preferentes de susceptibilidad del material. Esta dependencia de la AMS con factores como la estructura cristalográfica o procesos de formación/deformación de rocas, junto con el hecho de ser una técnica rápida y económica, es lo que hace al estudio de la AMS una herramienta

muy útil en la caracterización de minerales, direcciones de flujo, direcciones de estrés o reconstrucciones geológicas diversas (Tarling y Hrouda, 1993).

La AMS es una medida realizada en presencia de campo magnético lo que significa que todos los minerales de la muestra, diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos contribuyen en su módulo y dirección. Como vimos en el capítulo anterior, la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura y con el campo aplicado es diferente para cada tipo de comportamiento magnético. Por ello, para poder diferenciar entre las distintas contribuciones magnéticas a la anisotropía (dia-, para-, y ferro-) se han desarrollado diferentes métodos de medida y análisis de AMS en función de los valores de temperatura y campo externo (Martín-Hernández y Ferré, 2007).

Una de las aplicaciones más utilizadas de la AMS es la interpretación de fábricas magnéticas. En este tipo de estudios, para ser lo más precisos posibles es necesario que las medidas se realicen en el rango en el que la magnetización es reversible, es decir, cuando la susceptibilidad es constante o lineal con el campo aplicado. Para ello, el valor del campo no puede exceder de 1 mT, valor para el cual la gran mayoría de minerales ferromagnéticos se mantiene en la zona lineal. A lo largo de toda la tesis cada vez que nos refiramos a AMS, nos estaremos refiriendo a la anisotropía de la susceptibilidad de bajo campo medida a temperatura ambiente.

Todo estudio de AMS comienza con la caracterización matemática del tensor de susceptibilidad (Tauxe, 2010). Pero en cada estudio, las muestras, la cantidad y la calidad de las mismas varía, así que a partir de los años 60 se empezaron a utilizar métodos estadísticos que apoyasen los estudios (Tauxe, 1998; Borradaile, 2003). A lo largo de este capítulo resumiré cómo se determina el elipsoide de susceptibilidad, matemática y experimentalmente y hablaré sobre los factores externos e internos que pueden condicionar la AMS. Pero la finalidad del capítulo es el estudio realizado sobre la fiabilidad de los métodos estadísticos empleados cuando las muestras son magnéticamente débiles (valores bajos de susceptibilidad) o anisotrópicamente débiles (valores bajos de AMS). Los resultados de dicho estudio se recogen en el artículo Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2014).

3.2. Caracterización matemática de la AMS

Cuando un campo bajo (< 1 mT) es aplicado a un espécimen magnéticamente anisótropo, la magnetización inducida no es paralela al campo aplicado. En estos casos la expresión 2.1.2, es una simplificación de:

$$M_i = k_{ij} H_j . \quad (3.2.1)$$

Donde la susceptibilidad k_{ij} es un tensor simétrico de segundo orden de ejes ortogonales y los subíndices i y j indican las direcciones de la imanación y del campo aplicado respectivamente.

La validez de la ecuación 3.2.1 se limita al rango de campo en el que la magnetización es reversible. Los minerales diamagnéticos tienen susceptibilidad constante para

todo el rango de campos aplicados (Langevin, 1905; Cullity y Graham, 2011). Los paramagnéticos, en un modelo clásico de imanación, pueden alcanzar un rango de hasta 100 T, durante los que la susceptibilidad es constante (Langevin, 1905; Cullity y Graham, 2011). El valor del campo para una magnetización reversible en minerales ferromagnéticos s.l. (*Sensu Lato*), se reduce drásticamente hasta 1 mT en la mayoría de los casos. Cuando la magnetización es irreversible, la expresión 3.2.1 es sustituida por una más genérica que muestra las pequeñas variaciones de la magnetización en función del campo,

$$k_{ij}^d = \frac{\partial M_i}{\partial H_j}. \quad (3.2.2)$$

En la ecuación 3.2.2, la susceptibilidad es un tensor de segundo orden de las derivadas parciales de la magnetización frente al campo.

La susceptibilidad como tensor de segundo orden (matriz 3 x 3) es expresada de la forma,

$$\mathbf{k}_{ij} = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & k_{22} & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & k_{33} \end{pmatrix} \quad (3.2.3)$$

Por ser una matriz simétrica, ($k_{21} = k_{12}, k_{31} = k_{13}, k_{32} = k_{23}$), cuadrada y de coeficientes reales, el tensor de susceptibilidad se puede diagonalizar y escribir como,

$$\mathbf{k}_{ij} = \begin{pmatrix} K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 \\ 0 & 0 & K_3 \end{pmatrix} \quad (3.2.4)$$

Donde $K_1 \geq K_2 \geq K_3$ representan las magnitudes principales del tensor. En la literatura estas magnitudes pueden referirse también como susceptibilidad máxima, intermedia y mínima.

Como tensor de segundo orden, la AMS puede ser representada geoméricamente por una superficie cuadrática, una superficie tridimensional en un sistema de coordenadas ortogonales. El tipo, la forma, y la orientación de esta superficie está determinada por los autovalores y autovectores de la matriz 3.2.4. En magnetismo de rocas, el tipo de superficie que define el tensor de la AMS es el elipsoide.

La forma del elipsoide viene dada por la relación entre las magnitudes principales del tensor. Las formas en los extremos de la caracterización corresponden a elipsoides esferas, oblatos, prolato y triaxiales. Cuando el elipsoide es una esfera, se dice que el tensor es neutro o isótropo, no hay anisotropía debido a que $K_1 = K_2 = K_3$. En el caso del elipsoide prolato, el elipsoide se ve alargado en la dirección correspondiente a la susceptibilidad máxima K_1 mientras que $K_2 \cong K_3$, lo que le da al elipsoide una forma similar a un balón de rugby. El elipsoide prolato corresponde a la representación de una anisotropía uniaxial de eje fácil, donde la dirección de K_1 es la dirección de fácil imanación. En el caso del elipsoide oblato, la dirección de la susceptibilidad mínima, K_3 , es también la más corta, mientras que $K_1 \cong K_2$, lo que da una forma de disco al elipsoide. Este tipo de elipsoide es el que representa a una anisotropía uniaxial de plano fácil, con

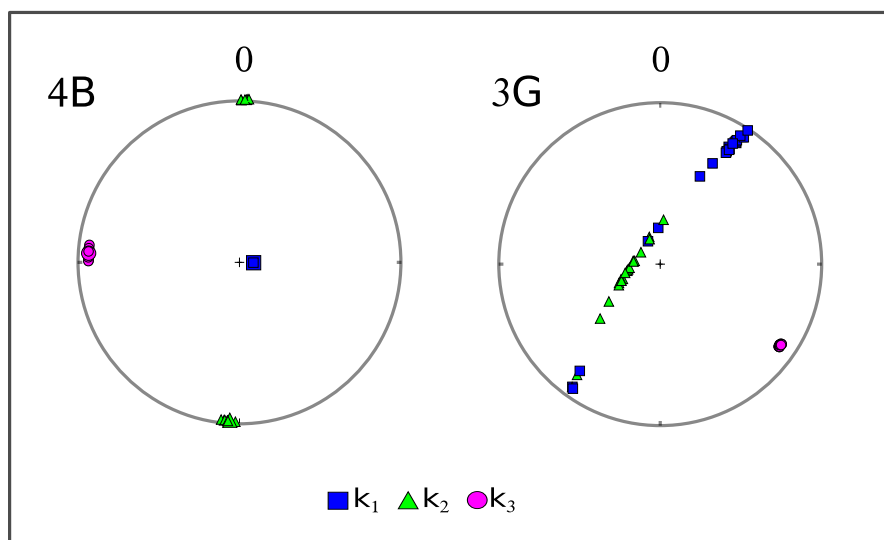


Figura 3.1: Diagrama de Lambert. De izquierda a derecha: ejemplo de elipsoide triaxial y ejemplo de elipsoide oblato

la dirección K_3 como dirección de difícil imanación. Para una anisotropía triaxial, el elipsoide debería cumplir $K_1 > K_2 > K_3$.

Las direcciones principales de susceptibilidad, que definen la orientación del elipsoide, se representan en diagramas circulares, de proyección equivalente (de igual área), correspondiente a uno de los hemisferios, conocida también como proyección azimutal de Lambert (Figura 3.1). Este tipo de proyecciones nos permite representar direcciones en tres dimensiones como puntos en un disco, de tal forma que la integral (el área) de una región en el espacio de direcciones es igual a la integral de su correspondiente región proyectada sobre el disco. El convenio utilizado habitualmente para distinguir las tres direcciones emplea cuadrados azules como símbolo de la dirección K_1 , triángulos verdes para la dirección K_2 y círculos rosas para la dirección K_3 . La proyección de igual área es una representación polar, lo que significa que el centro corresponde a una inclinación de $\pm 90^\circ$ y la circunferencia corresponde al plano horizontal.

Si quisiésemos representar varias medidas de un mismo elipsoide, sometidas a un cierto grado de aleatoriedad correspondiente a su incertidumbre, sobre un único diagrama de Lambert, encontraríamos que para un elipsoide triaxial las tres direcciones principales se agruparían en tres pequeños grupos. Pero para un elipsoide prolato sólo las medidas correspondientes a la máxima susceptibilidad estarían bien agrupadas, las correspondientes a la intermedia y mínima estarían distribuidas en forma de guirnalda a 90° de la máxima. En el caso de los oblatos, las medidas bien agrupadas corresponderían a la mínima susceptibilidad, y las de máxima e intermedia se verían distribuidas en una guirnalda a 90° de la dirección mínima.

3.3. Parámetros de la AMS

La mayoría de las veces, un estudio de AMS comprende varias medidas de una única muestra o varias medidas de un mismo sitio de muestreo para distintos lugares de muestreo de una misma región. Es decir, son estudios en los que nos encontramos con varias medidas de AMS que necesitan poder ser comparadas. Para intentar hacer más intuitiva la caracterización del elipsoide y unificar criterios entre los distintos estudios, se determinaron durante el II Symposium on magnetic fabrics celebrado en Praga (República Checa) (Ellwood et al., 1988) los parámetros a utilizar para caracterizar el elipsoide. Estos parámetros se pueden agrupar en dos grandes grupos: i) los que tratan la magnitud y forma del elipsoide y ii) los que están relacionados con la orientación espacial de los ejes principales del elipsoide. A lo largo de toda la tesis, los parámetros utilizados son los relacionados con la magnitud y forma del elipsoide. Un resumen de todos ellos se puede encontrar en (Tarling y Hrouda, 1993).

3.3.1. Magnitud de la anisotropía

Varios han sido los parámetros de la magnitud o grado de anisotropía propuestos. A lo largo de esta tesis los parámetros utilizados para el grado de anisotropía son el propuesto por Nagata (1961) y posteriormente modificado por Jelinek (1981), también conocido como grado de anisotropía corregida.

El grado de anisotropía propuesto por Nagata (1961), es un cociente entre los valores extremos de susceptibilidad, lo que lo hace muy sensible a la variación total de susceptibilidad,

$$P = \frac{K_1}{K_3}. \quad (3.3.1)$$

El grado de anisotropía corregida propuesta por Jelinek (1981), suaviza las variaciones extremas al utilizar el logaritmo de los valores principales de susceptibilidad,

$$P_j = \exp \sqrt{2[(\eta_1 - \eta_m)^2 + (\eta_2 - \eta_m)^2 + (\eta_3 - \eta_m)^2]}, \quad (3.3.2)$$

donde $\eta_1 = \ln K_1$, $\eta_2 = \ln K_2$, $\eta_3 = \ln K_3$ y $\eta_m = (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3)/3$.

3.3.2. Forma del elipsoide

La excentricidad del elipsoide es recogida por varios parámetros conocidos como lineación, foliación y forma del elipsoide. En esta tesis el único empleado ha sido la forma del elipsoide propuesto por (Jelinek, 1981),

$$T = \left(\frac{2(\eta_2 - \eta_3)}{(\eta_1 - \eta_3)} \right) - 1. \quad (3.3.3)$$

En el caso de los elipsoides oblatos el valor de la forma está comprendido en el rango de $0 < T \leq 1$, para los prolatos entre $-1 \leq T < 0$. Los elipsoides neutros están definidos por $T = 0$ y $P_j = P$.

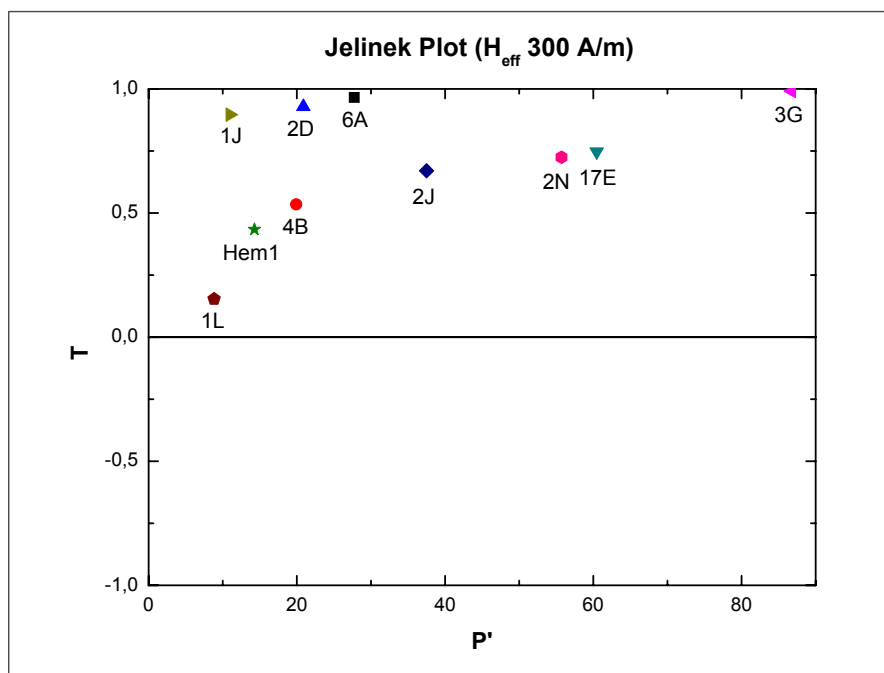


Figura 3.2: Ejemplo de diagrama de Jelinek.

3.3.3. Representación gráfica

La forma y grado de anisotropía se suelen representar en dos diagramas conocidos como diagrama de Flinn y diagrama de Jelinek. A la hora de resumir los resultados de esta tesis, sólo el diagrama de Jelinek ha sido utilizado.

En el diagrama de Jelinek, la magnitud y la forma del elipsoide son combinadas de tal forma que el eje X representa el grado de anisotropía y el eje Y la forma del elipsoide. El rango de valores del eje X comprende desde 1, puesto que como mínimo los valores de la máxima y mínima susceptibilidad son iguales, hasta el valor correspondiente de P o P_j , si lo que se representa es el grado de anisotropía corregido. El rango de valores del eje Y, va desde -1, para elipsoides prolatos, a +1 para elipsoides oblatos. Los elipsoides neutros se sitúan alrededor de $T = 0$. En este tipo de diagramas, los elipsoides de igual forma se distribuyen a lo largo de líneas horizontales, lo que facilita bastante la comparación de elipsoides.

3.4. Factores que determinan la AMS

Como vimos en la introducción, la AMS de muestras naturales se ve influenciada por un amplio conjunto de factores, de origen interno y externo a la muestra: tamaño de grano, composición, ductilidad, fragilidad, estructura cristalográfica, alineación de granos, estado de dominios, procesos geológicos... tantos factores que no es posible una

interpretación directa y es necesario un cierto grado de simplificación. Este grado de simplificación se basa en que dependiendo del tipo de muestra natural, el factor dominante será distinto.

Supongamos el caso más sencillo en el que una roca está formada por un único mineral o dominada al menos por las propiedades de un único mineral. En este modelo simple la AMS puede ser simulada por el balance de susceptibilidad-anisotropía de un sólo grano resultante del promedio de las diferentes orientaciones individuales del conjunto de granos. En el balance de susceptibilidad-anisotropía tendremos dos extremos: susceptibilidad baja y anisotropía alta, y susceptibilidad alta y anisotropía baja.

Ejemplos de susceptibilidad baja y anisotropía alta controlada por la estructura cristalográfica, son el hematites y la pirrotina. En estos minerales, la AMS observada de la roca está gobernada por la intensidad de la orientación de las caras del cristal de los distintos granos. Si todos los cristales tuviesen sus caras perfectamente alineadas, la AMS de la muestra sería la misma que la de un mono-cristal. Pero la pérdida de alineamiento de las caras de los distintos cristales se traduce en una disminución de la AMS. De esta forma la AMS de una muestra policristalina de un mineral altamente anisotrópico, se convierte en una herramienta para medir la distribución de orientación de los cristales que componen la muestra.

En el lado opuesto encontramos a la magnetita, la anisotropía individual de los cristales y su orientación cristalina preferente afectan por igual a la anisotropía observada de la roca. Por lo tanto, la orientación preferente sólo puede ser deducida de la anisotropía de la roca si la anisotropía específica de los monocristales del mineral es conocida.

El balance entre la susceptibilidad y la anisotropía de la susceptibilidad es uno de los factores a tener en cuenta en el análisis de resultados de estudios de AMS. Otros factores influyentes son comentados a continuación.

3.4.1. Estructura de dominios

El comportamiento de partículas monodominio o multidominio varía dependiendo de la intensidad del campo magnético aplicado. Si en una muestra monodominio aplicamos un campo magnético antiparalelo a la magnetización de la muestra, el campo externo no invertirá la imanación en la muestra hasta que el valor del campo sea lo suficientemente grande como para hacer rotar súbitamente la imanación 180° . Esto significa que para campos débiles, la dirección del máximo de susceptibilidad es perpendicular al plano de imanación de la muestra (Ihmlé et al., 1989; Rochette et al., 1992). Del mismo modo que ocurría en la anisotropía de superficie, cuando el espín se orientaba perpendicular a la superficie para muestras con baja dimensionalidad. Este fenómeno en el que el eje de máxima susceptibilidad K_1 es perpendicular al plano de la magnetización en muestras monodominio es lo que se conoce como fábricas inversas (Ferré et al., 2002; Chadima et al., 2009). Entendiendo como fábricas, el arreglo espacial de todos los elementos que constituyen una roca (minerales, granos, clastos, fósiles...).

En el caso de muestras multidominio la dirección de máxima susceptibilidad sí coincide con el eje fácil o largo, si el mecanismo dominante es la anisotropía magnetocristalina.

3.4.2. Grado de alineación

En muchas ocasiones nos encontramos que la AMS de una muestra natural (roca) es inferior a la AMS de los diferentes minerales que constituyen la muestra. Hay dos razones para explicar esta situación.

- El alineamiento de los minerales no es perfecto. Cuanto más al azar sea el alineamiento de los minerales, menor será el valor de la AMS. Por lo general, un alto grado de alineación está relacionado con fenómenos de esfuerzos y presiones. La función de densidad de probabilidad que aleatoriza la fábrica magnética se puede determinar empíricamente por métodos como U-stage, EBSD, goniometría de textura, etc.
- El balance susceptibilidad-anisotropía, comentado al principio de esta sección.

Consideremos el caso de un agregado policristalino de un único mineral, perfectamente alineado, alineamiento de saturación, el comportamiento de este agregado será el mismo que el de un monocristal y la magnitud y orientación de la AMS corresponderán con la del mineral. Si la distribución de orientaciones fuera perfectamente aleatoria, la anisotropía desaparecería y la propiedad física sería isotrópica, el elipsoide de AMS sería una esfera. En general, la distribución de orientaciones estará entre estos dos extremos, orientación de saturación u orientación totalmente aleatoria, y tendrá una forma y grado de anisotropía inferiores a la del mineral.

3.4.3. Estructura cristalográfica

“The symmetry of any physical property of a crystal must include the symmetry elements of the point group of the crystal” (Principio de Neumann) (Tilley, 2006).

Por el Principio de Neumann, la AMS, al igual que cualquier propiedad física debe contener, al menos, el mismo número de ejes de simetría que la estructura cristalográfica del cristal. Por esta razón, no es posible observar elipsoides prolatos u oblatos en minerales como la maghemita, que tienen simetría cúbica. Por el contrario, el inverso del Principio de Neumann, no es cierto. Lo que puede dar lugar a que haya muestras con mayor número de ejes de simetría en el elipsoide de AMS que en la estructura cristalográfica. Por ejemplo, un cristal trigonal como la calcita o el cuarzo puede ser representado por un elipsoide prolato. El cristal sólo tiene un eje de simetría ternario pero el elipsoide tiene simetría de revolución perfecta. Un resumen de cómo la red condiciona la forma del tensor de AMS, para algunos minerales comunes en rocas naturales, se recoge en la tabla 3.1.

Simetría cristalográfica	Elipsoide	Tensor AMS
Cúbica (maghemita, cromita, granate, espinelas)	Esfera	$\begin{pmatrix} k & 0 & 0 \\ 0 & k & 0 \\ 0 & 0 & k \end{pmatrix}$
Tetragonal, Trigonal (calcita, cuarzo, turmalina, hematites, ilmenita), Hexagonal	Prolato ($K_2 = K_3$) u oblató ($K_1 = K_2$)	$\begin{pmatrix} K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 \\ 0 & 0 & K_3 \end{pmatrix}$
Ortorrómbica (olivino)	Elipsoide general Coaxial (todos los ejes \parallel a los del cristal)	$\begin{pmatrix} K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 \\ 0 & 0 & K_3 \end{pmatrix}$
Monoclínica (micas, clorita)	Elipsoide general 1 eje \parallel	$\begin{pmatrix} k_{11} & 0 & k_{13} \\ 0 & k_{22} & 0 \\ k_{31} & 0 & k_{33} \end{pmatrix}$
Triclínica	Elipsoide general Ningún eje \parallel	$\begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & k_{22} & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & k_{33} \end{pmatrix}$

Tabla 3.1: Relación entre la simetría del cristal y el elipsoide de AMS (Borradaile, 2003).

3.4.4. Procesos geológicos

Un proceso geológico (formación, deformación, alteración, metamorfismo, etc) suficientemente intenso y prolongado en el tiempo puede acabar sobreescibiendo la distribución de orientación preferente preexistente en la muestra. Si el proceso es homogéneo y coaxial, la simetría impartida a la muestra será ortorrómbica. Supongamos por ejemplo el caso del acortamiento vertical de una roca, produciendo un alineamiento de minerales en un plano, esquistosidad, y un cierto grado de alineación dentro de esa esquistosidad. El estrés, que es invariablemente ortorrómbico, tenderá a alinear los granos de la roca de tal forma que la simetría de la roca coincida con la simetría del elipsoide de estrés. En estos casos, los ejes máximos e intermedios tienden a ser paralelos a la esquistosidad y el eje mínimo perpendicular a ella (Parés, 2015; Kodama, 2012). La misma situación se produciría en el proceso de compactación de rocas sedimentarias.

Otro ejemplo sería el flujo magmático. La presión controla el flujo, proporcionando una simetría ortorrómbica, donde los ejes largos del mineral se alinean paralelos al flujo máximo (mínima presión) y los ejes cortos se alinean perpendiculares al plano del flujo. El estrés intermedio es perpendicular al máximo y mínimo (Tarling y Hrouda, 1993).

En las ocasiones en las que no se observa la simetría ortorrómbica es debido a que la muestra ha sufrido múltiples eventos o es el resultado de una mezcla heterogénea de poblaciones (Martín-Hernández et al., 2005).

Aunque la técnica de AMS sea rápida y sencilla, distinguir la contribución de los distintos factores que ocasionan la AMS no lo es tanto. Dándose el caso de que muestras con débil alineamiento de partículas fuertemente anisotrópicas exhiban la misma AMS que muestras fuertemente alineadas con partículas débilmente anisotrópicas.

Otra posible complicación en la interpretación de la AMS es la interacción entre los granos ferromagnéticos. Una cadena de granos esféricos bien separados no muestra anisotropía de forma individual. Sin embargo, si los granos se encuentran suficientemente cerca los unos de los otros, pueden llegar a interactuar y mostrar una fuerte lineación magnética. De forma similar, una lámina aislada de granos esféricos puede interactuar magnéticamente para dar una intensa fábrica oblata. Por lo que es necesario establecer la composición, tamaño y relación física entre los granos antes de realizar interpretaciones geológicas de fábricas magnéticas. Generalmente será necesario un análisis detallado de magnetismo de rocas que permita identificar el proceso que representa cada fracción magnética, o recurrir a técnicas de separación de subfábricas (Martín-Hernández y Ferré, 2007).

3.5. Medidas de AMS

La AMS se puede medir a partir de medidas directas de susceptibilidad o medidas de magnetización inducida, como es el caso de los magnetómetros SQUIDS. En el caso de las medidas directas de susceptibilidad podemos encontrar dos tipos de instrumentos: los que miden el valor de la susceptibilidad a lo largo de direcciones específicas y los que miden diferencias de susceptibilidad en tres planos perpendiculares. De las medidas de susceptibilidad en direcciones específicas, obtenidas por equipos como los puentes de susceptibilidad, se puede obtener directamente la forma y orientación del elipsoide de susceptibilidad. Este tipo de equipos son más precisos a la hora de determinar la magnitud que la orientación del elipsoide.

Magnetómetros de rotación (spinners) como el Molspin, o balanzas de torsión (torque) son utilizados para realizar medidas de diferencias de susceptibilidad que permiten determinar con mejor precisión la orientación del elipsoide. Estos instrumentos determinan el tensor desviatorio de susceptibilidad, por lo que es necesario una medida adicional del valor de susceptibilidad a lo largo de uno de los ejes principales para poder determinar el tensor de susceptibilidad completo y por lo tanto la magnitud del elipsoide.

Hay que tener en cuenta, que cuando hablamos de los valores medidos de susceptibilidad en los distintos equipos, nos estamos refiriendo a valores de susceptibilidad extrínseca (k_e). La susceptibilidad intrínseca (κ) es obtenida después de eliminar los efectos de los campos desmagnetizantes (N_d) (Tarling y Hrouda, 1993; Borradaile, 2003),

$$k_e = \frac{\kappa}{1 + N_d \kappa} \quad (3.5.1)$$

Con motivo de poder comparar las diferentes medidas realizadas en un mismo equipo para una misma muestra, o distintas muestras y estudios, es necesario un protocolo de medida. En la mayoría de los casos la preparación de la muestra se limita a cortarlas o fijarlas a portamuestras con simetría cúbica, donde una de las caras de la muestra es marcada. El número mínimo de direcciones/posiciones de medida necesarias para establecer el elipsoide de susceptibilidad son seis. Por lo general, estas seis posiciones corresponden a tres de las caras del cubo correspondientes a un sistema de referencia de coordenadas cartesianas, donde el eje x corresponde a la cara marcada de la muestra y las otras tres medidas corresponderían a las tres diagonales de las caras (Tarling y Hroudá, 1993). Este conjunto de direcciones de medida es conocido como matriz de diseño, o esquema del tensor (D).

Para poder determinar el error en la medida se han diseñado diferentes matrices de diseño en las que el número de direcciones involucradas es superior a seis. Algunos de estos diseños fueron propuestos por Girdler (1961), quién diseñó un esquema de 9 posiciones; Nye (1957), de 7 posiciones; Borradaile y Stupavsky (1995) con diseños de 7 y 13 posiciones o los propuestos por autores como Hext (1963) o Jelinek (1977). En la actualidad cada equipo comercial de medidas de AMS ha adaptado su software y hardware a un esquema de medida distinto. De este modo, Sapphire Instruments utiliza los esquemas de Borradaile y Stupavsky (1995) y los diferentes modelos de Kappabridge de la empresa AGICO, utilizan el esquema de 15 posiciones de Jelinek (1977). A lo largo de toda la tesis, el esquema de medida empleado es el de Jelinek de 15 posiciones.

Una vez que tenemos el vector con las 15 medidas realizadas (M), las componentes del tensor (K) se pueden calcular como la solución de un sistema de ecuaciones sobredeterminado por mínimos cuadrados, cuya expresión es:

$$K = [D^T D]^{-1} D^T M. \quad (3.5.2)$$

Donde D es la matriz de diseño y M , el vector con los valores medidos de susceptibilidad para las distintas posiciones.

3.6. Métodos estadísticos en AMS

A la hora de caracterizar a un material por su susceptibilidad, ésta se puede dar como un valor escalar, en lo que se conoce como susceptibilidad total o media, o se puede dar la magnitud y dirección de los autovalores o direcciones principales del tensor de susceptibilidad.

3.6.1. Análisis escalar

Los valores escalares de la susceptibilidad y de los factores de anisotropía generalmente son analizados mediante: medias aritméticas, desviación estándar, intervalos de incertidumbre, medias geométricas y sus parámetros asociados.

3.6.1.1. Susceptibilidad media aritmética

El cálculo de la susceptibilidad media es recomendado para casos donde la susceptibilidad del material es lineal y los autovalores de la matriz de susceptibilidad son del mismo orden de magnitud.

$$K_{mean} = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3} \quad (3.6.1)$$

donde $K_1 \geq K_2 \geq K_3$ son las susceptibilidades principales. La mayoría de programas de tratamiento de datos de AMS calculan este tipo de valor medio (Tarling y Hrouda, 1993; Tauxe, 1998; Pokorný et al., 2004).

3.6.1.2. Susceptibilidad media geométrica

En aquellos casos en los que los autovalores de la matriz de susceptibilidad no son del mismo orden de magnitud, se recomienda el cálculo de la susceptibilidad media geométrica como:

$$K_{geom} = \sqrt[3]{K_1 K_2 K_3} \quad (3.6.2)$$

Cuando la susceptibilidad está asociada con la deformación, se utiliza la media geométrica (Tarling y Hrouda, 1993).

En general las susceptibilidades medidas en series de rocas siguen una distribución lognormal (Irving et al., 1965; Tarling, 1966).

3.6.2. Análisis direccional

En paleomagnetismo es normal tratar los vectores como seguidores de una distribución Fisheriana, donde el conjunto de direcciones correspondientes a cada dirección principal se agrupa de forma simétrica alrededor del valor medio (Butler, 1992). En la distribución de Fisher la variación de la orientación es igual en todas las direcciones entorno a la dirección media, lo que significa que el cono que engloba el conjunto de direcciones interseca a la esfera dando lugar a un pequeño círculo que describe la región de confianza (Tauxe, 2010). Pero no ocurre lo mismo en los estudios de AMS donde los vectores son ortogonales y bipolares y el conjunto de direcciones no se agrupa, por lo general, de forma circular entorno a la dirección media, sino de forma elíptica. Algunas de las razones de esta simetría elíptica pueden ser la anisotropía debida a la muestra, el alineamiento de minerales o efectos geológicos como las fallas de cizalla (Borradaile, 2003).

Para estimar el intervalo de confianza de la magnitud y orientación del tensor de susceptibilidad, algunos autores como Hext (1963); Jelínek y Kropáček (1978); Constable y Tauxe (1990) propusieron una serie de métodos estadísticos. Los métodos propuestos por Hext (1963) y Jelínek y Kropáček (1978) corresponden a métodos de análisis de perturbación lineal y el propuesto por Constable y Tauxe (1990) a un método de muestreo con sustitución conocido como bootstrap no paramétrico.

3.6.2.1. Tensor medio

Experimentalmente el punto de partida para todos los métodos son n medidas de susceptibilidad realizadas para un mínimo de seis direcciones de tal forma que se puedan determinar las seis componentes independientes del tensor. Estas n medidas pueden referirse a n medidas de una misma muestra o a n muestras de un mismo estudio. Con ellas se determina el tensor medio,

$$K = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n k_i, \quad (3.6.3)$$

donde k_i es el vector columna con los seis componentes independientes de cada uno de los n tensores.

Cada conjunto de seis coeficientes independientes puede ser calculado por la teoría de mínimos cuadrados como,

$$\bar{\mathbf{k}} = (\mathbf{D}^T \mathbf{D})^{-1} \mathbf{D}^T \mathbf{d}. \quad (3.6.4)$$

Donde \mathbf{D} es la matriz de diseño que determina la posición de la medida de susceptibilidad y \mathbf{d} es el vector columna con las lecturas experimentales de susceptibilidad.

3.6.2.2. Intervalos de confianza de los parámetros del tensor

Cada medida de susceptibilidad realizada se puede expresar como,

$$\mathbf{d} = \mathbf{D}\mathbf{k} + \mathbf{e}. \quad (3.6.5)$$

donde \mathbf{d} es el vector columna con las lecturas experimentales de susceptibilidad, \mathbf{D} la matriz de diseño que determina la posición de la medida, \mathbf{k} el vector columna con los seis elementos independientes del tensor de susceptibilidad y \mathbf{e} el vector columna con los errores aleatorios de medida. Estos errores aleatorios abarcan desde la precisión del instrumento a otras fuentes de error tales como errores en el muestreo inicial, la transferencia en las marcas de orientación, los efectos de forma de la muestra...

En el modelo propuesto por Hext (1963), los errores, \mathbf{e} son considerados pequeños, independientes y normalmente distribuidos. El intervalo de confianza para los autovalores del tensor son calculados a partir de la varianza y la distribución t de Student. Para determinar el intervalo de confianza de los autovectores, se asume que estos siguen una distribución normal de 2D en el que la magnitud de los semiejes de la elipse es calculada a partir de la varianza y la distribución F , y la orientación a lo largo de la dirección de los otros dos autovectores.

El modelo propuesto por Jelínek y Kropáček (1978) hace referencia al estudio con varias muestras diferentes en lugar de varias medidas de una misma muestra. En este caso, los autores propusieron que el tensor medio debía ser normalizado por el valor de la susceptibilidad media para evitar que los valores medios se desvíen hacia la muestra con mayor susceptibilidad media. Los intervalos de confianza de los parámetros del

tensor medio de susceptibilidad en este método, son calculados a partir de la matriz de covarianza.

El modelo propuesto por Constable y Tauxe (1990) es un bootstrap no paramétrico. El método bootstrap consiste en el remuestreo aleatorio con reemplazamiento de una muestra original, por lo que para que este método sea realista, la muestra original debe ser imparcial y representativa de todas las incertidumbres de la población. A la hora de determinar los intervalos de confianza, Constable y Tauxe, asumieron una distribución normal para los autovalores y una distribución Fisher-Bingham 5 o distribución de Kent para los autovectores. La ventaja de la distribución de Kent sobre la de Fisher, es que la población de puntos sobre la esfera abarca desde agrupaciones con simetría circular a guirnalda parciales o completas con simetría axial.

3.7. Comparación de los diferentes métodos

Desde que en 1990, Constable y Tauxe, aplicaran por primera vez la metodología bootstrap a estudios de anisotropía, varios han sido los autores que han comparado los resultados obtenidos por los métodos de perturbación lineal (LPA) Hext (1963); Jelínek y Kropáček (1978) y bootstrap no paramétrico (NPB).

Autores como Constable y Tauxe (1990); Tauxe et al. (1991) y Owens (2000) han recogido en sus artículos que los intervalos de confianza de los autovectores del tensor obtenidos por el método NPB eran significativamente inferiores a los obtenidos por LPA, además de mostrar discrepancias en las orientaciones de los semiejes de confianza de las direcciones principales.

Desde la aparición del estudio de Constable y Tauxe (1990) y el software asociado (Tauxe, 1998), multitud de estudios han utilizado técnicas de bootstrap para inferir conclusiones tectónicas, geodinámicas y ambientales derivados de estudios de AMS (). Por esta razón es fundamental entender, ¿a qué se deben las diferencias entre los métodos propuestos?, ¿son realistas los resultados?.

3.7.1. Fiabilidad del elipsoide calculado por LPA y NPB

En la línea de trabajos más recientes como (Biedermann et al., 2013), en el que se busca encontrar un método que minimice los errores en muestras magnéticamente débiles, hemos desarrollado un estudio de la fiabilidad de los parámetros de los tensores de susceptibilidad calculados por el método de perturbación lineal propuesto por Hext y el método de bootstrap no paramétrico propuesto por Constable y Tauxe.

Para realizar este estudio hemos implementado ambos métodos en el lenguaje de programación de software libre, R, ampliamente usado en investigación para análisis estadísticos. Esta subrutina de R, permite determinar el módulo y dirección con sus incertidumbres de las susceptibilidades principales de un conjunto de medidas. Pero además determina el número de medidas y de repeticiones que son necesarias con cada uno de los métodos para que los resultados obtenidos tengan una incertidumbre al 95 %.

La metodología empleada y los resultados obtenidos son recogidos en el artículo

titulado, On the reliability of the AMS ellipsoid by statistical methods, de S. Guerrero-Suarez y F. Martín-Hernández, publicado en la revista Tectonophysics, 2014, volumen 629, páginas 75-86. La subrutina de R desarrollada para este estudio se puede descargar desde el repositorio <https://github.com/butwhywhy/amsstats>.

3.7.1.1. Artículo 1: Guerrero-Suarez, S., Martín-Hernández, F. (2014). On the reliability of the AMS ellipsoid by statistical methods. Tectonophysics. Vol 629, 75-86.

Resumen

Los materiales magnéticamente débiles cuyos valores de susceptibilidad son del orden de la precisión del instrumento muestran errores muy grandes en la evaluación directa de los parámetros del elipsoide. Esto lleva a una interpretación incorrecta de la fábrica magnética, que es a menudo utilizada como indicador geológico. Para estimar la incertidumbre de las medidas, varios métodos estadísticos han sido propuestos. Los más usados son el Análisis de Perturbación lineal propuesto por Hext, y el bootstrap no paramétrico propuesto por Constable y Tauxe. En este artículo hacemos un completo estudio sobre ambos métodos para estimar sus limitaciones en el caso de una única muestra que ha sido medida n veces. Analizaremos qué método es mejor en términos de incertidumbres y determinaremos cuándo los métodos no proporcionan resultados fiables, así como estableceremos un protocolo de medida. Para ello, haremos simulaciones del Análisis de Perturbación Lineal y del Bootstrap No-Paramétrico variando i) el número de medidas, ii) el error instrumental y iii) el grado y forma del elipsoide de susceptibilidad. Los resultados muestran que los métodos no son realistas cuando la diferencia entre los autovalores es muy pequeña en relación al error instrumental, pero que aumentar el número de medidas puede mejorar los resultados.



Contents lists available at ScienceDirect

Tectonophysics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tecto

On the reliability of the AMS ellipsoid by statistical methods



S. Guerrero-Suarez*, F. Martín-Hernández

Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain
 Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), Facultad de Ciencias Físicas, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 October 2013
 Received in revised form 2 March 2014
 Accepted 6 April 2014
 Available online 18 April 2014

Keywords:

Anisotropy of Magnetic Susceptibility
 Bootstrap
 Linear Perturbation Analysis
 Rock magnetism

ABSTRACT

Weak magnetic materials whose susceptibility values are close to the instrument's accuracy show very large errors in the direct evaluation of their ellipsoid parameters. This may lead to misinterpretation of the magnetic fabric, which is often used as a geological indicator. In order to estimate the measurement uncertainties, several statistical methods have been proposed. Within the available statistical methods, the Linear Perturbation Analysis (Hext, 1963) and the non-parametric bootstrap (Constable and Tauxe, 1990) technique have been widely used. In this paper, we make a complete study about these methods to estimate their limitations when applied to n measurements of a single sample. We will analyze which method is better in terms of uncertainties, we will determine when the methods do not provide reliable results and we will establish a measuring protocol. For that, we run simulations for the Linear Perturbation Analysis and the non-parametric bootstrap varying i) the number of measurements, ii) the instrumental error and iii) the shape parameter and the anisotropy degree of the AMS ellipsoid. The results show that both methods are not reliable when the difference between eigenvalues is too close in relation to the instrumental error, but increasing the number of measurements can improve the results.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The Anisotropy of Magnetic Susceptibility (AMS) is the intrinsic property of a material that describes the directional variability of the induced magnetization with respect to the applied field. In single crystal specimens, the AMS is related to the crystallographic structure according to Neumann's law (Borradaile, 2003). In polycrystalline specimens, the AMS is determined also by the degree of alignment of their constituent crystallites. The alignment is caused by geological processes in almost all rock types. The water flow in sediments (Hamilton and Rees, 1970), the lava or magmatic flow in volcanic and pluton rocks (Cañón-Tapia et al., 1995; Ernst and Baragar, 1992) or the ductile deformation in metamorphic rocks (Hrouda, 1993) are some of the principal processes studied by means of AMS measurements. Because of this, since mid-1970s, the AMS studies have been an important tool in structural geology, petrofabrics and in the interpretation of magnetic fabrics (Borradaile and Henry, 1997; Borradaile and Jackson, 2010; Kodama, 1995; Rochette et al., 1992; Tarling and Hrouda, 1993).

The magnetic susceptibility is linear for diamagnetic minerals by definition. For paramagnetic minerals it is also linear for most available magnetic fields. For ferromagnetic minerals, however, there is a weak field range for which the susceptibility can be considered linear and fitted mathematically into a second rank tensor, that is, a 3×3 symmetric matrix \mathbf{K} such that $\mathbf{M} = \mathbf{KH}$ (Dunlop and Özdemir, 2001). Most

ferromagnetic minerals show this linear behavior for fields under 0.1 mT (Hrouda, 2002). The typical way to characterize the anisotropy is to calculate the eigenvalues and the orthogonal eigenvectors of the susceptibility tensor and its graphical representation.

The usual experimental procedure to calculate the susceptibility matrix consists of measuring bulk susceptibilities along several known directions. Different experimental protocols (sets of directions to measure along) have been proposed; for a revision, see Borradaile (2003) and references therein. The first schemes included six orientations; however, later works increased the number of positions in order to include an estimation of the error in the mathematical fitting of the susceptibility tensor. A 7-orientation scheme and a 13-orientation scheme were proposed by Borradaile and Stupavsky (Borradaile and Stupavsky, 1995). Both schemes, 7- and 13-orientation, are used in Sapphire Instruments equipment. The KLY series and later MFK devices from AGICO Instruments use however the 15-orientation scheme proposed by Jelínek (1977). More schemes were discussed by Hext (1963) and Jelínek (1978) but did not become popularly used.

In order to get a complete AMS analysis from the orientation schemes, it is recommended an estimation of the confidence intervals for the eigenvalues and the confidence ellipses for the eigenvectors. The readings of bulk susceptibility, or data \mathbf{d} , can be expressed as

$$\mathbf{d} = \mathbf{D}\mathbf{k} + \mathbf{e} \quad (1.1)$$

where:

- \mathbf{D} is the experimental design-matrix, the matrix of directional cosines of the orientation scheme,

* Corresponding author.

E-mail address: saguerre@ucm.es (S. Guerrero-Suarez).

- \mathbf{k} is the column vector with the six independent elements of the susceptibility tensor

$$\mathbf{k} = (\mathbf{K}_{11}, \mathbf{K}_{22}, \mathbf{K}_{33}, \mathbf{K}_{12}, \mathbf{K}_{23}, \mathbf{K}_{13})^T \quad (1.2)$$

- \mathbf{e} is a column vector of random errors.

The best-fit for the susceptibility tensor is the result of multiplying the data (\mathbf{d}) by the generalized inverse of matrix \mathbf{D} :

$$\bar{\mathbf{k}} = (\mathbf{D}^T \mathbf{D})^{-1} \mathbf{D}^T \mathbf{d}. \quad (1.3)$$

Two different statistical methods are the most popular to estimate the confidence intervals of the susceptibility tensor: Linear Perturbation Analysis (LPA) (Hext, 1963; Jelínek, 1978) and non-parametric bootstrap (NPB) (Constable and Tauxe, 1990).

In the LPA method, the mean tensor for a number n of specimens (or number n of measurements of one specimen) is calculated by the theory of least squares fitting. To estimate the confidence intervals of the eigenparameters, the errors \mathbf{e} are assumed small, independent and normally distributed. To calculate the confidence ellipses, the eigenvector distribution is assumed to be a two-dimensional normal distribution with semi-axes aligned along the mean eigenvectors.

Bootstrap analysis has two approaches: parametric bootstrap and non-parametric bootstrap. The difference lies in the assumptions on the data distribution. The parametric bootstrap assumes a particular data distribution and the non-parametric bootstrap does not (Davison, 1997).

The non-parametric bootstrap analysis is a random re-sampling method with replacement of observations from the original sample. It allows estimating standard errors, bias and confidence intervals for the parameters. In particular, the bootstrap analysis proposed by Constable and Tauxe (1990), a widely used method and associated software used in the paleomagnetic community (Tauxe, 2010), is a non-parametric bootstrap. The mean tensor is calculated in the same way than for the LPA method. To calculate the confidence ellipse, the eigenvector distribution is assumed to be a Kent distribution (also known as Fisher–Bingham 5 distribution).

The problem of the two methods, LPA and NPB, is that both could yield unrealistic results. They strongly depend on the ratio of the instrumental error to the bulk susceptibility, and the ratio of the instrumental error to the differences between eigenvalues. The AMS of a magnetically weak sample, like one of quartz single crystal with $k_{\text{bulk}} \sim 10^{-5}$ [SI] (Tarling and Hrouda, 1993), and an anisotropically weak sample, such as one of calcite with $\lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{min}} \sim 10^{-6}$ [SI] (Schmidt et al., 2006) may not be well-determined. A magnetically weak sample is defined here as a sample whose bulk susceptibility value is close to the instrumental error. An anisotropically weak sample is one for which the differences between its susceptibility eigenvalues lie within the range of the instrumental error.

The instrumental error includes, together with the technical sensitivity, other sources such as thermal drift and/or mechanical drift. These additional sources increase the instrumental error at least one order of magnitude with respect to its technical sensitivity (Biedermann et al., 2013). The sensitivity of the most common commercial instruments is in the range from 10^{-6} [SI] for Sapphire Instruments susceptibility bridge (Borradaile et al., 2008) and Bartington MS2/MS3 (www.bartington.com) to 10^{-8} [SI] for AGICO Instruments (Hrouda and Pokorný, 2011).

Both methods (LPA and NPB) have been compared in previous works (Borradaile, 2003; Owens, 2000a; Owens, 2000b; Werner, 1997) for the case of multiple specimens. The main differences found are the size and orientation of the semi-axes of the confidence ellipses.

The goal of this study is to show how the reliability of the LPA and the NPB methods varies according to the instrumental error, the magnitude of the bulk susceptibility and the difference between the eigenvalues. Moreover we will establish validity limits for both methods and a protocol of measure for the case of n measurements of a single specimen.

In order to estimate the reliability, we will check if the success rate reaches the confidence level used in the LPA and the NPB methods. The success rate is the probability for the real anisotropy tensor lying inside the estimated confidence intervals. We estimate this probability by performing 500 simulations of the calculation of the AMS ellipsoid. We study the reliability for different cases of magnetically and anisotropically weak samples with different instrumental errors and number of measurements.

2. Methodology

We have used a reference tensor, called the real tensor, to check the reliability. The synthetic data used to run the simulations will be generated from this real tensor and a known error distribution. In each simulation, the LPA and the NPB methods will be used to obtain the AMS eigenparameters and their confidence intervals. For the eigenvectors, the confidence regions are spherical ellipses, whose major and minor semiangles are called η and ζ respectively. We will use the reference tensor to estimate the success rate of both methods.

2.1. Synthetic data

The synthetic data are represented as a column vector that contains all measurements of the different positions of the chosen scheme. In this work, we have generated synthetic data for a 15-orientation scheme (Jelinek, 1977), typical of AGICO Instruments. In order to create this vector, the following parameters are necessary:

- \mathbf{K}_{real} : the real tensor, from which we can obtain the three eigenvalues ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) and their eigenvectors ($\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3$). The eigenvalues determine the mean susceptibility defined as $\lambda_{\text{mean}} = (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)/3$, the degree of anisotropy (P) and the shape parameter (U) of the ellipsoid. The anisotropy degree is defined as $P = \lambda_1/\lambda_3$ (Nagata, 1961) and the shape parameter as $U = \frac{2\lambda_2 - \lambda_1 - \lambda_3}{\lambda_1 - \lambda_3}$ (Jelinek, 1981). These two variables (P and U) indicate how the spacing between the eigenvalues is distributed.
- \mathbf{D} : the design-matrix that contains the directional cosines of the 15-orientation scheme.
- σ : the standard deviation of the instrumental error distribution assuming it follows a normal distribution (Biedermann et al., 2013). Experimentally, the instrumental error cannot be modified, but in this work, σ has been included in the simulations as the percentage of the mean susceptibility λ_{mean} . That is, a σ value of 0.1 would mean an instrumental error of 10% of λ_{mean} . This parameter indicates how magnetically weak the data are.

The real vector that will contain the 15-orientation measures is calculated from the real tensor and the design-matrix as

$$\mathbf{d}_{\text{real}} = \mathbf{D} \mathbf{K}_{\text{real}}, \quad (2.1)$$

where the design matrix is

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} .5 & .5 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ .5 & .5 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ .5 & .5 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ .5 & .5 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & .5 & .5 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & .5 & .5 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & .5 & .5 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & .5 & .5 & 0 & 1 & 0 \\ .5 & 0 & .5 & 0 & 0 & -1 \\ .5 & 0 & .5 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ .5 & 0 & .5 & 0 & 0 & -1 \\ .5 & 0 & .5 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

and \mathbf{k}_{real} is the vector with the six independent components of the real susceptibility tensor \mathbf{K}_{real} , as in Eq. (1.2).

The known error distribution is used to calculate n simulated measures for each 15 positions (Jelinek, 1977) and to introduce the instrumental error in the real measures (\mathbf{d}_{real}). Then, the synthetic vector used to run the simulations will be calculated from a normal distribution with mean $\mu = \mathbf{d}_{\text{real};i}$, where $\mathbf{d}_{\text{real};i}$ is the real value for the position i , and standard deviation σ .

2.2. Linear Perturbation Analysis: Hext method

According to Hext (1963) the mean susceptibility tensor is calculated from Eq. (1.3) and the errors \mathbf{e} in Eq. (1.1) are assumed random, independent and normally distributed. The confidence intervals for the eigenparameters at the 95% confidence level are calculated in the following way:

- For the eigenvalues,

$$\lambda_{i,\text{Hext}} \pm t_{(1-\alpha/2)} \left(n^{-1} \sigma \mathbf{a}_{ii}^T (\mathbf{D}^T \mathbf{D})^{-1} \mathbf{a}_{ii} \right)^{1/2},$$

where t is the Student's t -distribution for n degrees of freedom, and \mathbf{a}_{ij} is a function of the unit vectors $\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j$ such that $\mathbf{X}_i^T \mathbf{S} \mathbf{X}_j = \mathbf{a}_{ij}$ for any symmetric matrix \mathbf{S} for which \mathbf{s} is the six component vector representation (Eq. (1.2)). The estimated variance is

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \mathbf{e}_i^2}{n_f}},$$

where $n_f = N - 6$ is the number of degrees of freedom, in the case of n measures and a design of 15 positions, $N = 15n$, and $\mathbf{e}_i = \mathbf{d}_i - \mathbf{D}_{ij} \bar{\mathbf{K}}_j$ are the residuals.

- For the eigenvectors (\mathbf{v}_i), the confidence regions are ellipses whose semi-angles are aligned with the eigenvectors. The semiangles are calculated by

$$\begin{aligned} \epsilon_{12} &= \tan^{-1}(f\sigma/2(\lambda_1 - \lambda_2)) \\ \epsilon_{23} &= \tan^{-1}(f\sigma/2(\lambda_2 - \lambda_3)) \\ \epsilon_{13} &= \tan^{-1}(f\sigma/2(\lambda_1 - \lambda_3)) \\ \epsilon_{21} &= \epsilon_{12} \\ \epsilon_{32} &= \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} &= \epsilon_{13}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

where ϵ_{ij} defines the semiaxis directed towards \mathbf{v}_j for the confidence region of \mathbf{v}_i , and $f = \sqrt{2(F_{(2,n_f);(1-\alpha)})}$, being $F_{(2,n_f);(1-\alpha)}$ the $1 - \alpha$ quantile of the F distribution with 2 and n_f degrees of freedom. For more details, see Hext (1963).

In order to make the nomenclature consistent, $\eta_1 = \max(\epsilon_{12}, \epsilon_{13})$, and $\zeta_1 = \min(\epsilon_{12}, \epsilon_{13})$. In the same way, we will rename the semiaxis η_2, ζ_2, η_3 and ζ_3 .

2.3. Non-parametric bootstrap method

The bootstrap method introduced by Constable and Tauxe (1990) is a non-parametric bootstrap which consists of the following steps:

1. Compute the \mathbf{K}_j ($j = 1 \dots n$) from Eqs. (1.3) and (1.2).¹
2. Compute a pseudo-mean tensor $\bar{\mathbf{K}} = n^{-1} \sum_{i=1}^n \bar{\mathbf{K}}_i$, where $\bar{\mathbf{K}}_i$ ($i = 1 \dots n$) are randomly selected from the n initial tensors \mathbf{K}_j (re-sampling with replacement).
3. Calculate the eigenparameters for $\bar{\mathbf{K}}$.
4. Repeat N_b times the first three steps to obtain samples of the distributions of each of the eigenparameters.

¹ Usually the next step is normalize \mathbf{K}_j by its trace, but in this paper we do not normalize the tensor because the study is for only one sample measured n -times.

We have used $N_b = 1000$ for the number of iterations of the method.

The mean eigenparameters will be calculated from $\bar{\mathbf{K}}_{\text{mean}} = N_b^{-1} \sum_{i=1}^{N_b} \bar{\mathbf{K}}_i$. And the confidence intervals for α confidence level are calculated assuming a normal distribution for each of the eigenvalues, and a Kent distribution for each of the eigenvectors, also called Fisher-Bingham 5 distribution (Kent, 1982). The details on the calculation of the confidence ellipse for the Kent distribution are given in Appendix A.

An important characteristic of the Kent distribution is that, when calculating the confidence ellipse from a set of vectors, the result changes if any of the vectors is exchanged by its opposite. However, if \mathbf{v} is an eigenvector, its opposite $-\mathbf{v}$ is an equally valid eigenvector. Because of this, the directions of the eigenvectors must be carefully chosen before calculating the corresponding confidence ellipse. In this paper, our selection criterion is the minimum angular distance between directions. That is, we choose, from the two antipodal eigenvectors, the one closer to the direction of the eigenvector of the mean susceptibility tensor.

2.4. Simulations

A total of 500 simulations have been run for each set of variables. The set of variables is constituted by the degree of anisotropy (P), the shape parameter (U), the standard deviation of the instrumental error distribution (σ) and the number of measurements (n).

Each variable constitutes a different piece of information in the final results. The standard deviation indicates how magnetically weak the data are, because σ is the ratio of the instrumental error to the mean susceptibility. The degree of anisotropy and the shape parameter indicate how anisotropically weak the data are. By increasing the number of measurements, the information about the instrumental error distribution and the statistical significance of the results are improved.

All the methods and simulations are implemented in R (free software programming language). The confidence level in all this study is set to 95%, being, therefore, $\alpha = 0.05$. The mean susceptibility λ_{mean} is taken as the unit of the susceptibility scale, so that the values of σ and the eigenvalues are dimensionless and to be understood as percentages of λ_{mean} . For the non-parametric bootstrap method, the repetition number N_b is set to 1000.

3. Results

A set of simulations have been performed to show how the reliability of the methods and their confidence intervals vary according to the ellipsoid parameters, the number of measurements and the instrumental error. The results are displayed in seven figures, each of them containing eight graphs. In each figure P and U are fixed and only the variable represented in the X-axis, either σ or n , varies while the other one remains also fixed. For each value of the X-axis variable, the plots in the eight graphs summarize the results of 500 simulations.

When σ varies, the value of n is fixed to $n = 20$, the threshold indicated by Tauxe (1998) to satisfy a confidence level of 95% in the non-parametric bootstrap. From these simulations we can determine a critical value, σ_c , that indicates the maximum σ for which both methods satisfy a 95% confidence level for $n = 20$. This σ_c is different for each set of values of P and U . When n varies, the value of σ is fixed to a chosen value higher than σ_c . The reason to run simulations varying n is to check if the reliability of the methods improves when the number of measurements increases.

The chosen combinations of P and U correspond to different types of ellipsoid. The values of P are 1.01 and 2, corresponding to a low anisotropy case and a high anisotropy case, respectively. The values of U are 0, 0.9 and -0.9 , corresponding to a neutral, oblate and prolate ellipsoid, respectively, to study the behavior of the two end-members, the case with two close eigenvalues and the case with evenly spaced eigenvalues. We have not chosen the extreme values $U = \pm 1$, when two eigenvalues are equal, because speaking of confidence ellipses does not

make sense in that case since the eigenvector space would degenerate to a plane.

Mathematically there is no difference between choosing oblate or prolate ellipsoid, in both cases there are two eigenvalues very close to each other. Because of this, we have chosen an oblate ellipsoid ($U = 0.9$)

for the case of low anisotropy ($P = 1.01$) and a prolate ellipsoid ($U = -0.9$) for the case of high anisotropy ($P = 2$).

All figures contain eight graphs distributed along two columns and four rows. The graphs in the left column represent in the Y-axis the percentage of successful results obtained by the two considered

$U = 0, P = 1.01, n = 20$

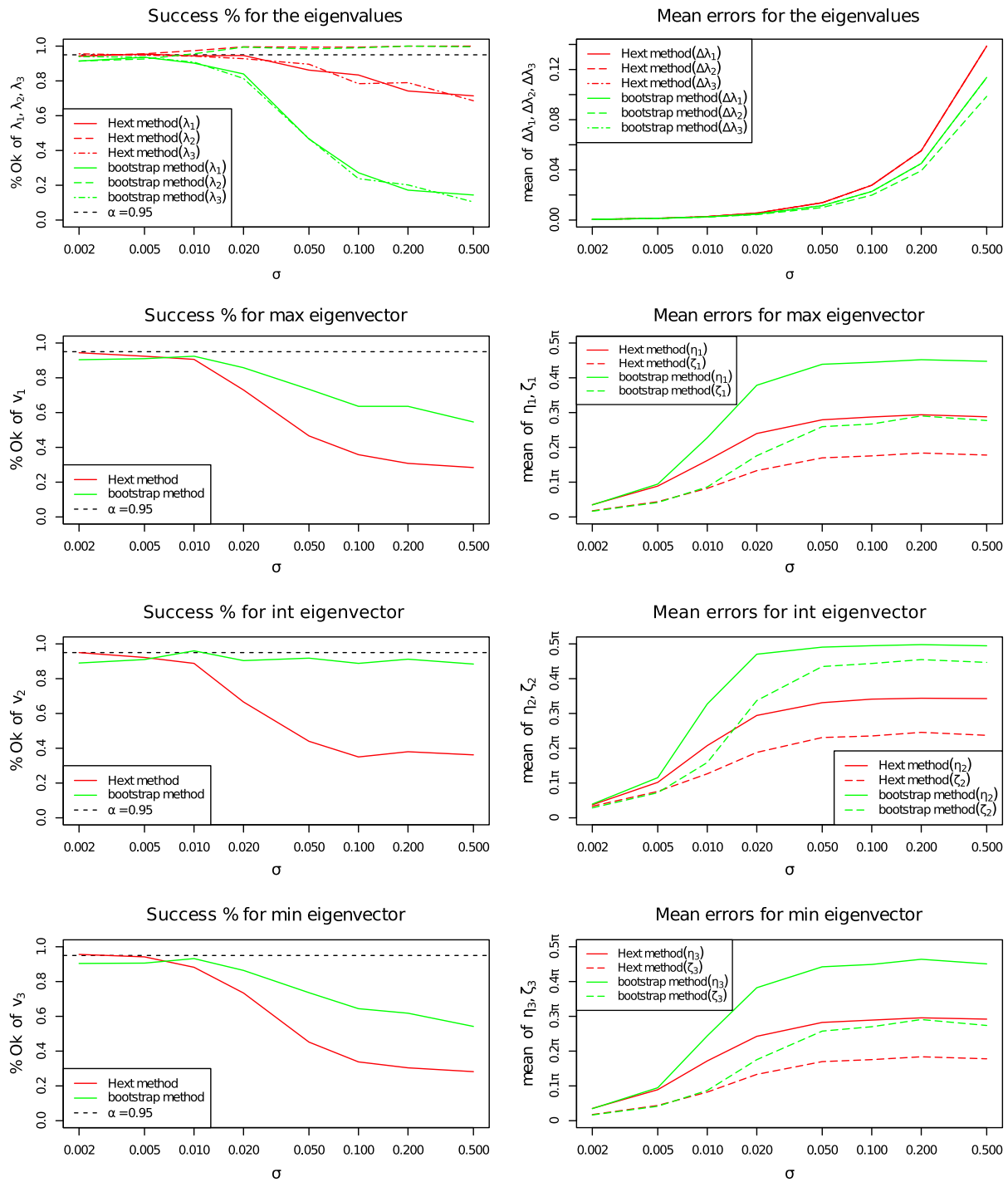


Fig. 1. Average mean errors of the eigenparameters and their reliability for $P = 1.01, U = 0$, and $n = 20$.

methods, with a dashed line indicating the 95% success. The first graph represents the success percentage in the estimation of the AMS eigenvalues λ_1 , λ_2 and λ_3 . The second, third and fourth graphs in the left side of the figure represent the success percentage in the estimation of

the maximum, intermediate and minimum eigenvectors, \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 and \mathbf{v}_3 respectively.

The graphs in the right column represent in the Y-axis the average size of the confidence intervals obtained by the two methods for a 95%

$U=0.9, P=1.01, n=20$

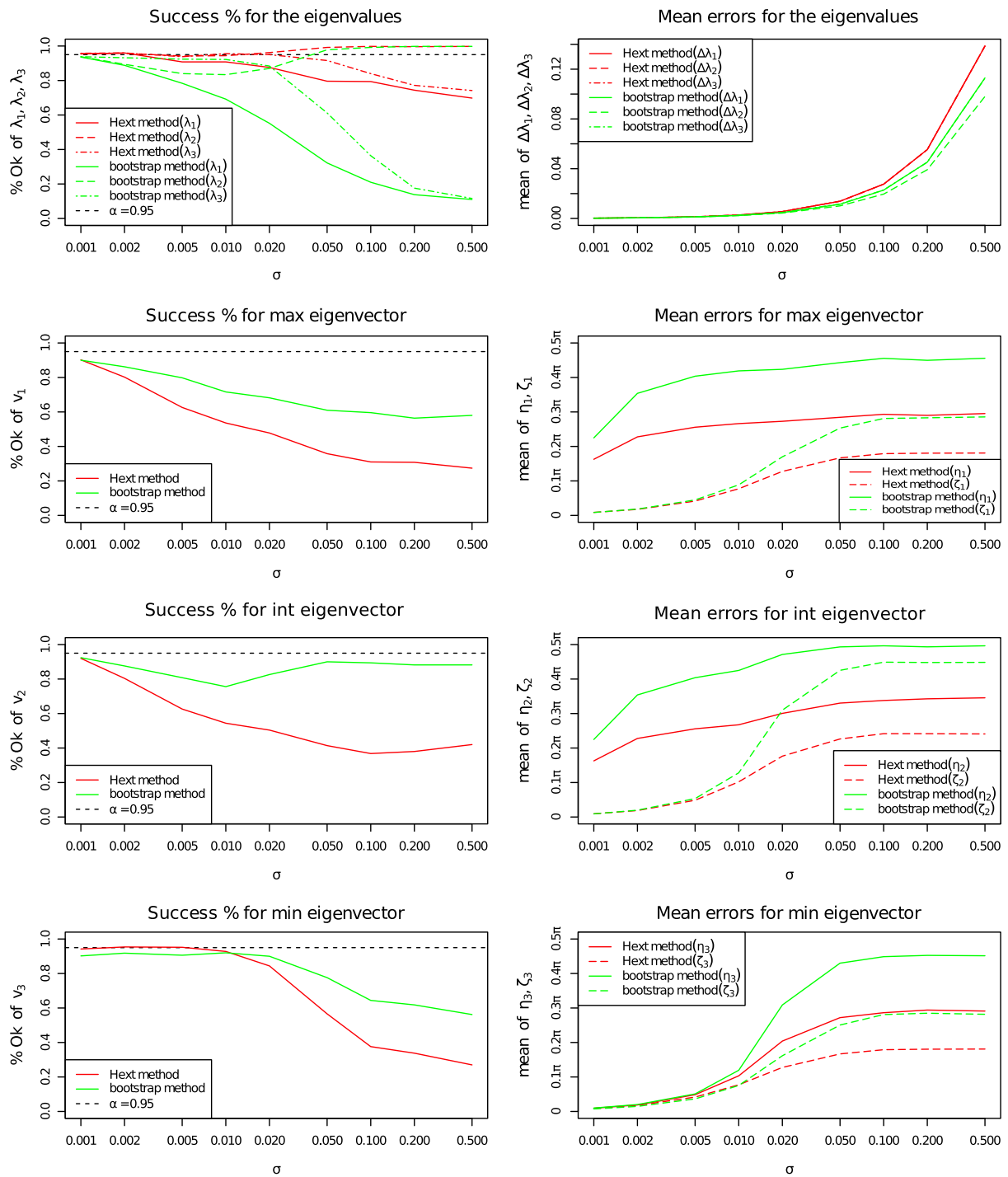


Fig. 2. Average mean errors of the eigenparameters and their reliability for $P = 1.01$, $U = 0.9$, and $n = 20$.

confidence level. The first graph shows the average confidence intervals of the eigenvalues, $\Delta\lambda_1$, $\Delta\lambda_2$ and $\Delta\lambda_3$. The second graph shows the mean semiaxes (semiaxes) of the confidence ellipse for the maximum

eigenvalue, η_1 (major semiaxis), ζ_1 (minor semiaxis), in radians. In the same way, the third and fourth graph show η_2 , ζ_2 , and η_3 , ζ_3 , for the intermediate and the minimum eigenvalue respectively.

$$U=0, P=2, n=20$$

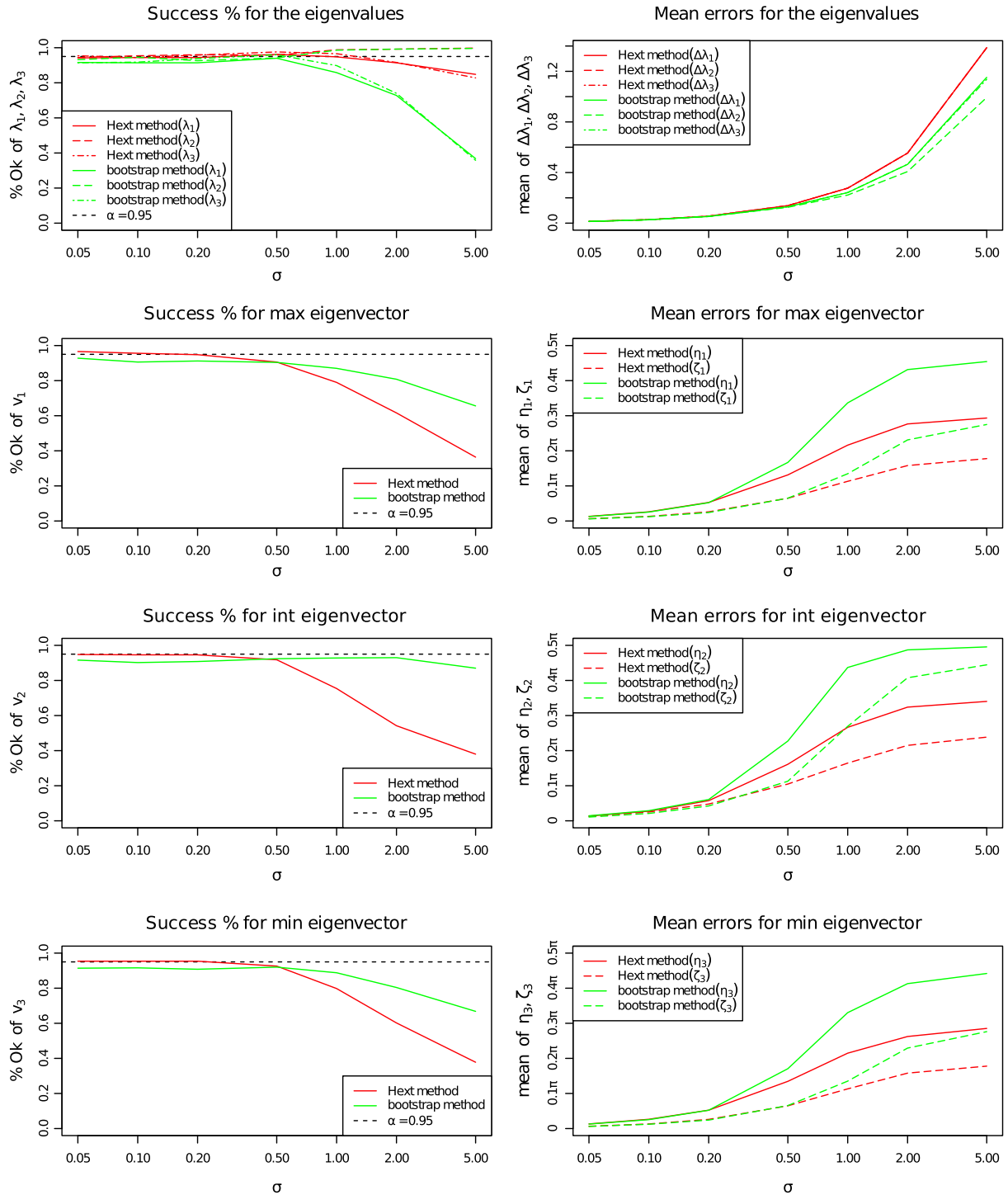


Fig. 3. Average mean errors of the eigenparameters and their reliability for $P=2$, $U=0$, and $n=20$.

In Figs. 1, 2 and 3, the X-axis, in all graphs, represents σ , the standard deviation of the instrumental error distribution. In Figs. 4, 5, 6 and 7, the X-axis, in all graphs, represents n , the number of measurements.

3.1. Influence of σ

Fig. 1 summarizes the results of the experiment with a low anisotropy ($P = 1.01$) and neutral ellipsoid ($U = 0$) for $n = 20$. The

$U = 0, P = 1.01, \sigma = 0.02$

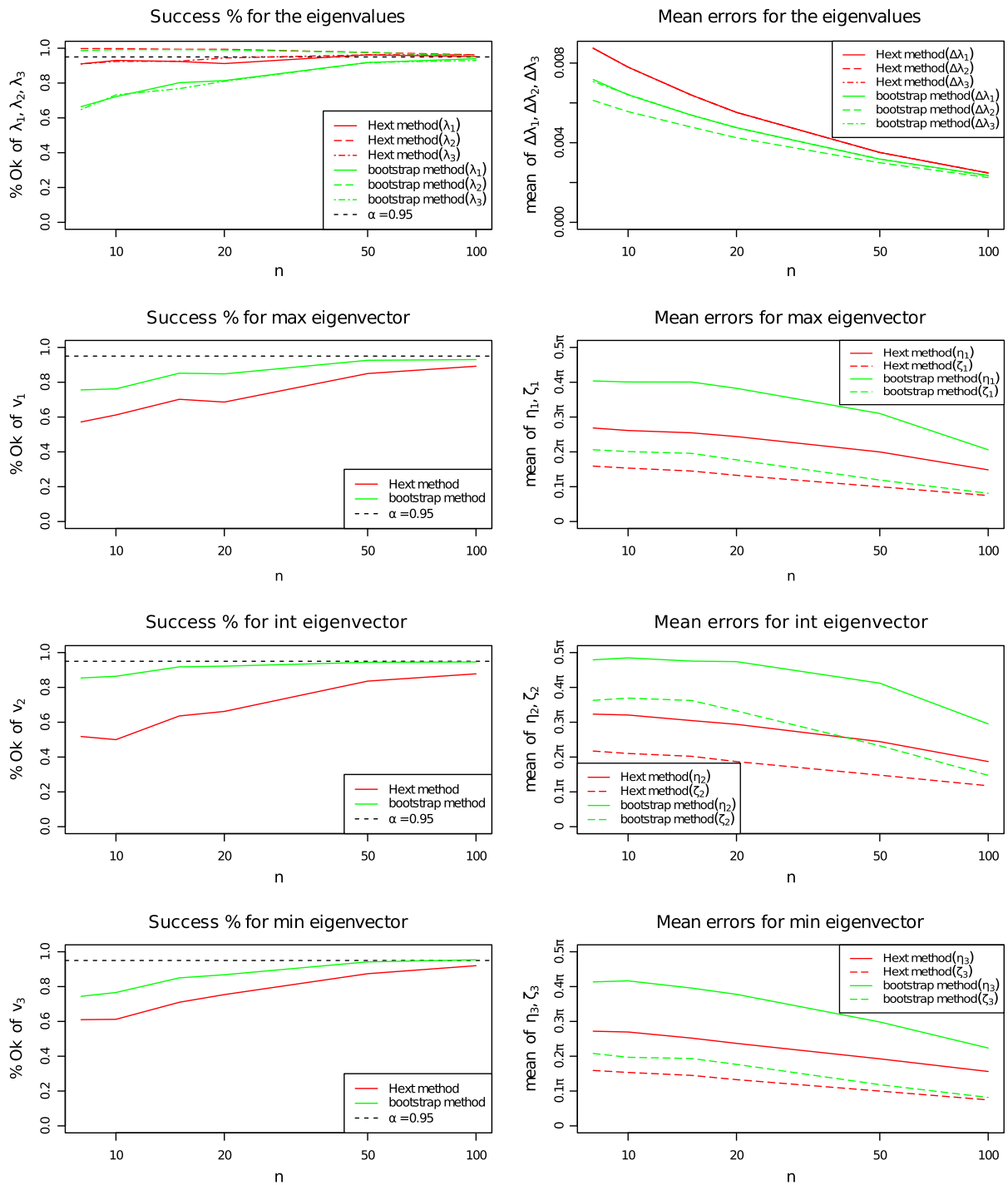


Fig. 4. Average mean errors of the eigenparameters and their reliability for $P = 1.01$, $U = 0$, and $\sigma = 0.02$.

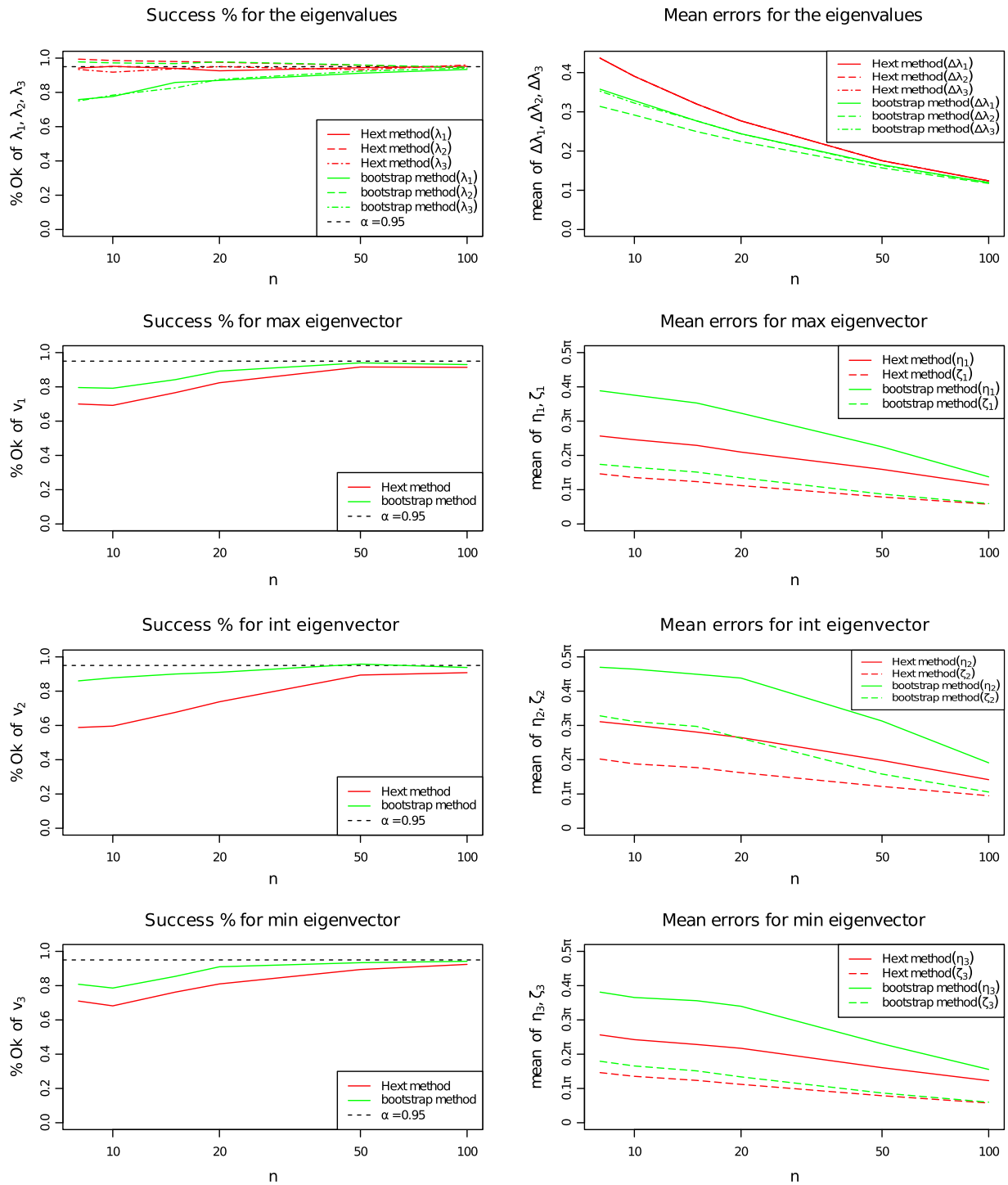
$$U = 0, P = 2, \sigma = 1$$


Fig. 5. Average mean errors of the eigenparameters and their reliability for $P = 2$, $U = 0$, and $\sigma = 1$.

differences between eigenvalues are 0.01, 1% of λ_{mean} . The value of σ_c , estimated from the graphs in the left column, is 0.005. This value of σ_c means that an instrumental error higher than 0.5% of λ_{mean} will provide a no reliable AMS ellipsoid for this set of values of P , U and n .

Fig. 2 corresponds to the example of low anisotropy and oblate ellipsoid for $n = 20$. The difference between eigenvalues is $\lambda_1 - \lambda_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ [SI] and $\lambda_2 - \lambda_3 = 9.4 \cdot 10^{-3}$ [SI]. In this case, the value of σ_c is less than 0.001. The LPA method reaches a

$$U = -0.9, P = 2, \sigma = 0.2$$

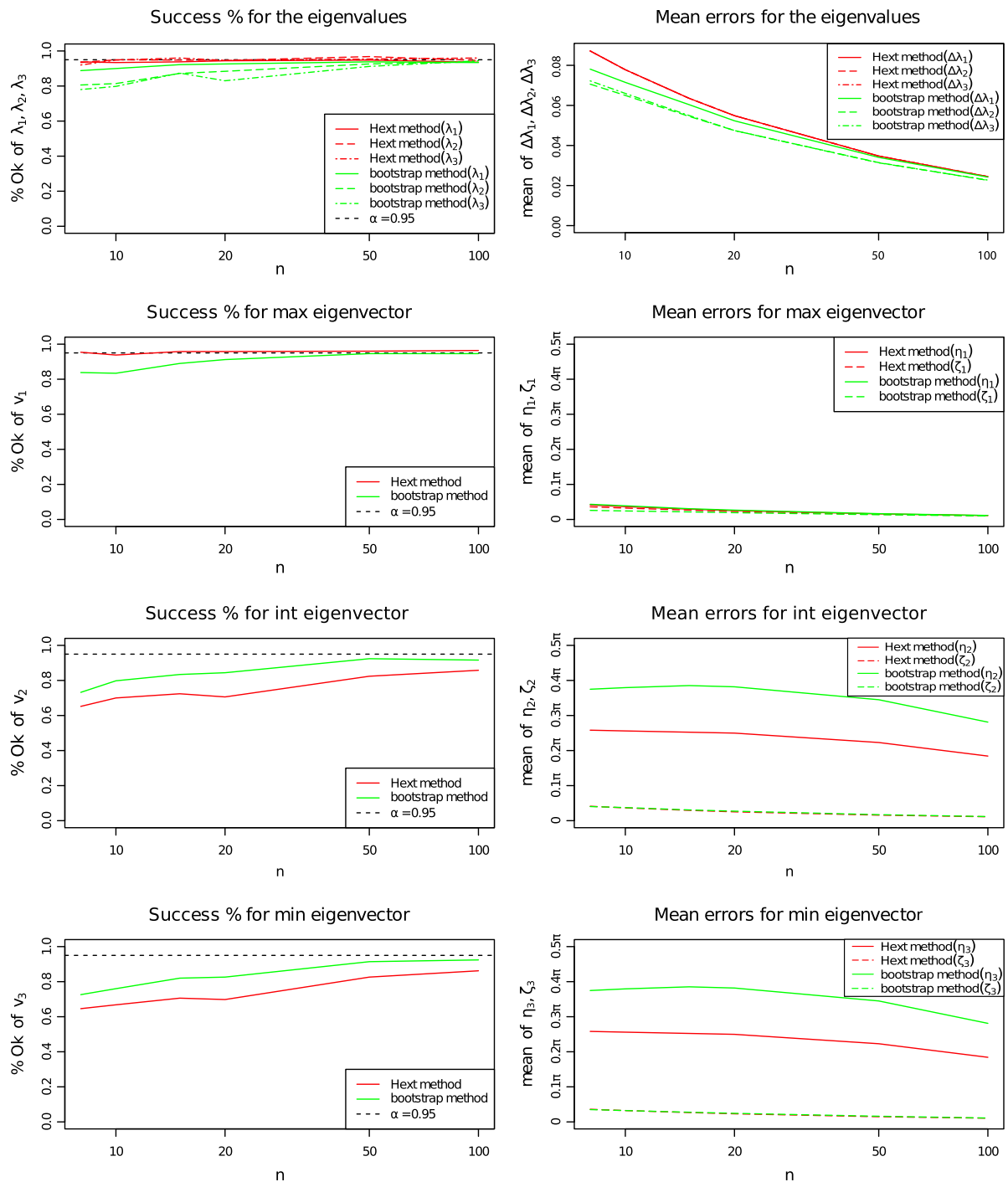


Fig. 6. Average mean errors of the eigenparameters and their reliability for $P = 2$, $U = -0.9$, and $\sigma = 0.2$.

confidence level of 95% for the eigenvalues and the eigenvector associated to the distinct eigenvalue (λ_3) for $\sigma = 0.01$, but not for the eigenvectors associated to the other eigenvalues. The NPB method only reaches a 95% confidence level for the eigenvalues for $\sigma = 0.001$.

Fig. 3 displays the results for a high anisotropy ($P = 2$) and neutral ellipsoid ($U = 0$) for $n = 20$. In this case, the value of σ_c is 0.2 and the differences between eigenvalues is 0.7.

Figs. 1, 2 and 3 show that σ has to be smaller than the differences between eigenvalues to be able to distinguish the eigenvalues and to make

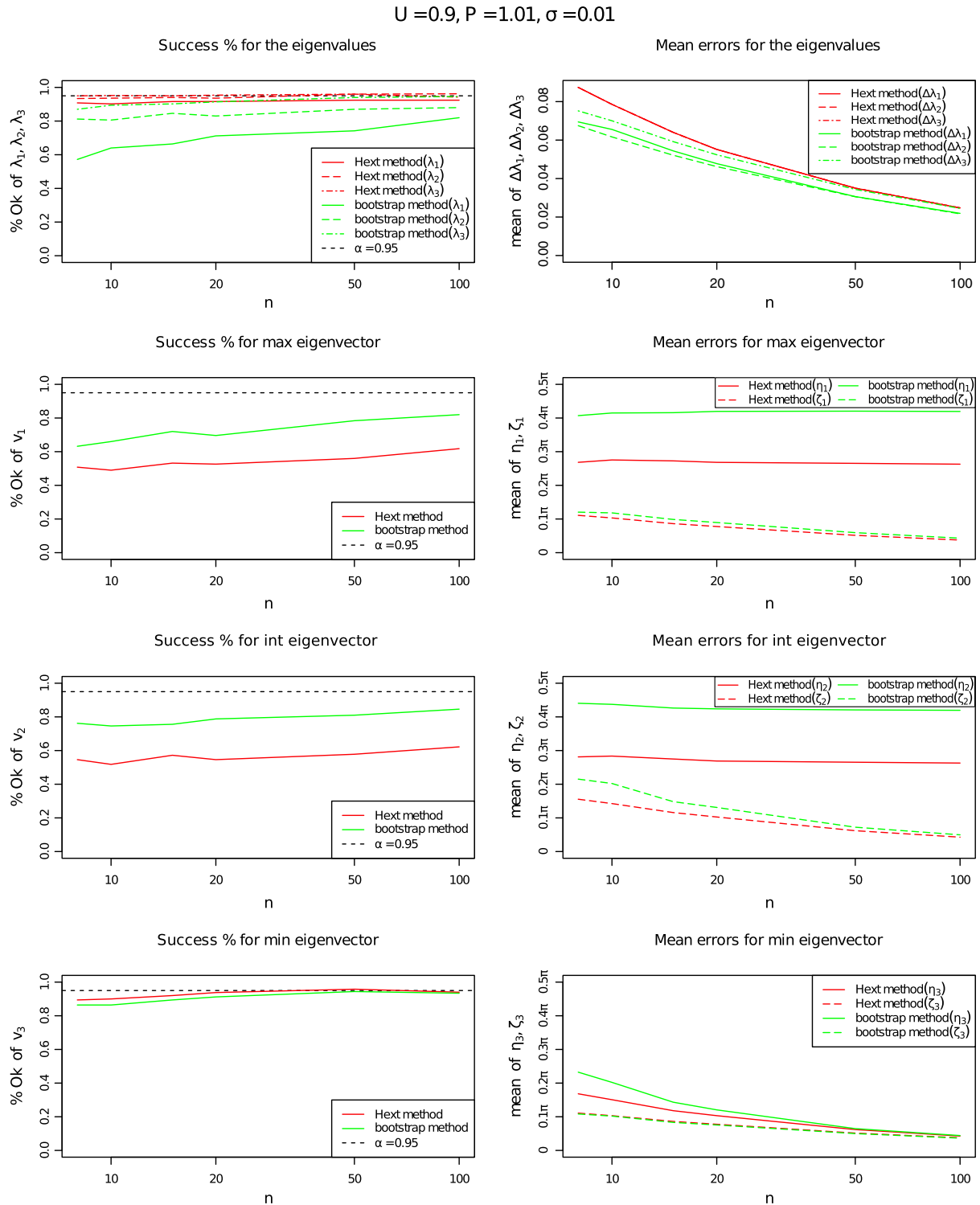


Fig. 7. Average mean errors of the eigenparameters and their reliability for $P = 1.01$, $U = 0.9$, and $\sigma = 0.01$.

a good interpretation of the principal directions. The range of reliability for both methods decreases (smaller σ_c) as the absolute value of the shape parameter increases and the anisotropy degree decreases. The

results of the LPA and the NPB methods are much closer for $\sigma \leq \sigma_c$, both in the reliability and in the size of the confidence intervals. When the value of σ_c is exceeded, the negative slope in the eigenvector

reliability graphs of the LPA method is higher than the one in the NPB method, but the sizes of the NPB confidence intervals are much bigger, quickly approaching 90°. For the eigenvalues, the reverse behavior is observed, being the LPA method more reliable, without a big difference in the sizes of the confidence intervals, though. The case for $P = 2$, $U = -0.9$ and $n = 20$ is not shown in this paper because the trend is similar to the Figure 2, with a value of $\sigma_c = 0.05$.

3.2. Influence of n

In Figs. 4, 5, 6 and 7 we show how the reliability of the methods and the confidence intervals change when n increases for fixed values of P , U and σ . These graphs demonstrate that, by increasing the number of measurements, we can improve the reliability and minimize the AMS confidence intervals around half.

Fig. 4 shows the case of low anisotropy and neutral ellipsoid for a value of $\sigma = 0.02$, four times the value of σ_c . We can see that the NPB method needs $n \geq 50$ to reach a 95% confidence and the LPA method, $n \geq 100$. Fig. 5, the case of high anisotropy and neutral ellipsoid for a value of $\sigma = 1$, five times the value of σ_c , shows a critical value of $n = 50$ for both methods. Fig. 6 reflects the case of high anisotropy and prolate ellipsoid for a value of $\sigma = 0.2$, four times the value of σ_c . In this figure, the critical value of n for the eigenvalues is $n = 50$ for both methods, but for the eigenvectors, the NPB method needs $n = 50$ and the LPA method needs more than one hundred measurements.

In Fig. 7 we have simulated a case with $P = 1.01$, $U = 0.9$ and $\sigma = 0.01$, ten times the value of σ_c . A mineral with similar values of P and U is the quartz with $P = 1.01$ and $U = 1$ (Tarling and Hrouda, 1993). For quartz, with $k_{\text{bulk}} \sim 13.10^{-6}$ [SI], a value of $\sigma = 0.01$ would translate to an instrumental error of $1 \cdot 10^{-7}$ [SI]. This value can correspond to the total instrumental error for AGICO Instruments, since their sensitivity is in the range of 10^{-8} [SI] (Hrouda and Pokorný, 2011) and the total error is at least one order of magnitude larger than the sensitivity (Biedermann et al., 2013). For this case, only the LPA method can determine the eigenvalues with a 95% confidence level for the whole range of n (from 8 to 100). The NPB method cannot reach a 95% confidence level (for the eigenvalues) even with one hundred measurements. For the eigenvectors, no method can reach a 95% confidence level for the eigenvectors associated to the closest eigenvalues (Hall et al., 2009).

4. Discussion and conclusions

In this paper we have explored the well-resolved region for which the Linear Perturbation Analysis by Hext (1963) and the non-parametric bootstrap method proposed by Constable and Tauxe (1990) are reliable at a 95% confidence level. For that, we have performed simulations varying the ellipsoid parameters, P and U , the number of measurements n and the standard deviation of the instrumental error distribution, σ , taking as susceptibility unit the mean susceptibility λ_{mean} .

We have observed that the reliability of both methods depends on the ratio of instrumental error to mean susceptibility (magnetically weak samples) and the spacing of eigenvalues (anisotropically weak samples). For both methods there exists a maximum value of σ , named here critical value σ_c , for which the methods are reliable. This value of σ_c increases as the difference between eigenvalues does. That is, the value of σ_c is higher when the anisotropy degree increases and the shape parameter decreases. In order to reach the confidence level of 95% in both methods, the value of σ has to be smaller than the minimum difference between eigenvalues, at least for $n < 20$.

For fixed P and U , the confidence intervals are similar for both methods when they both are in their well-resolved region. When outside the well-resolved region, the behavior of both methods is different for the estimation of eigenvalues and their eigenvectors. For the eigenvalues, the success rate obtained by the LPA method is always higher than the one of the non-parametric bootstrap method, although the

sizes of the eigenvalue errors of the LPA method are not much bigger. For the eigenvectors, the reverse is true. However, there is a big difference between the size of the errors (the semiangles obtained by the NPB method quickly overtake the value of 50°). Simulations reveal that when the methods are not reliable for a certain experimental setup (n , σ), the reliability region may be reached by sufficiently increasing n , resulting in considerably better accuracy too.

From these results we can suggest that when the eigenparameters are calculated by the two methods and the results are similar, then, they are in their well-resolved region and the results are reliable. But if there is a difference, the LPA method tends to be more reliable for the eigenvalues and the non-parametric bootstrap method for the eigenvectors, although the confidence ellipses may be too large for the results to be useful.

The current study can be used as an estimator of the measuring protocol for the evaluation of single crystal properties, where a previous estimation of the parameters (P , U , λ_{mean}) is available from theoretical calculations or preliminary measurements. From this previous estimation we can get an approximation of the spacing between eigenvalues ($\Delta\lambda$). Since the instrumental error distribution (and its σ) is part of the empirical method and cannot be changed significantly, the required number of measurements can be estimated before the actual measurement work is carried out. If $\sigma \leq \Delta\lambda/2$, $n = 20$ is enough to obtain reliable parameters. If $\sigma \sim \Delta\lambda$ it is necessary a value of $n = 50$. If $\sigma \geq 2\Delta\lambda$, n will reach unpractical values over one hundred measurements. The results presented in this work show the importance of the instrumental error distribution. This includes together with the technical instrumental sensitivity, additional sources of systematic errors related to the particular instrument and its location. It would be recommended for very precise determinations of AMS properties the evaluation of σ for each laboratory.

Acknowledgment

Authors are warmly grateful to G. Horcajada for helping with the development of the software and discussion. This paper has benefited significantly from two anonymous reviewer comments and Editor M. Jackson. Also Prof. A. M. Hirt is acknowledged for fruitful discussion. This work is supported by Project no CGL2011-24790 from Spanish Ministry of Economy and Competitiveness to SGS and a Ramon y Cajal contract to FMH.

Appendix A. Confidence ellipse calculation for the Kent distribution

According to Kent (1982), a $1 - \alpha$ confidence ellipse can be obtained for the mean value $\bar{\mathbf{x}}$ of a set of vectors \mathbf{x}_i , with $i = 1 \dots N_b$, that follow a Kent distribution. To obtain the ellipse parameters, the following steps are followed:

- calculate the mean vector $\bar{\mathbf{x}} = N_b^{-1} \sum \mathbf{x}_i$;
- calculate the dispersion matrix $\mathbf{S} = N_b^{-1} \sum \mathbf{x}_i \mathbf{x}_i^T$;
- choose a rotation matrix \mathbf{H} that rotates $\bar{\mathbf{x}}$ to the north polar axis, i.e.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \cos(\theta)\cos(\phi) & -\sin(\phi) & \sin(\theta)\cos(\phi) \\ \cos(\theta)\sin(\phi) & \cos(\phi) & \sin(\theta)\sin(\phi) \\ -\sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

where θ and ϕ are the polar coordinates of $\bar{\mathbf{x}}$;

- calculate the matrix $\mathbf{B} = \mathbf{H}^T \mathbf{S} \mathbf{H}$;
- choose a rotation matrix \mathbf{W} about the north pole to diagonalize the upper 2-by-2 submatrix of \mathbf{B} ,

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \cos(\psi) & -\sin(\psi) & 0 \\ \sin(\psi) & \cos(\psi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- calculate the orientation matrix $\Gamma = \mathbf{HW}$, which is also a rotation;
- use Γ to transform the original vectors to the population standard frame of reference: $\mathbf{x}_i^* = \Gamma^T \mathbf{x}_i$;
- in this standard frame of reference, with coordinates (x_1^*, x_2^*, x_3^*) , the confidence ellipse's equation takes the form

$$N_b \mu^2 \left(\frac{x_1^{*2}}{\sigma_1^2} + \frac{x_2^{*2}}{\sigma_2^2} \right) < \chi_{2,\alpha}^2 \quad (4.1)$$

where $\chi_{2,\alpha}^2$ denotes the upper α critical value of the chi-squared distribution with 2 degrees of freedom, and

$$\mu = N_b^{-1} \sum x_{i3}^*, \sigma_1^2 = N_b^{-1} \sum x_{i1}^{*2}, \sigma_2^2 = N_b^{-1} \sum x_{i2}^{*2};$$

- from Eq. (4.1), the major and minor semiaxes of the confidence ellipse are $\eta = \arcsin \left(\sqrt{\frac{\sigma_1^2 \chi_{2,\alpha}^2}{N_b \mu^2}} \right)$ and $\zeta = \arcsin \left(\sqrt{\frac{\sigma_2^2 \chi_{2,\alpha}^2}{N_b \mu^2}} \right)$, while the directions of the semiaxes are obtained from the two first columns of the orientation matrix Γ .

References

- Biedermann, A.R., Lowrie, W., Hirt, A.M., 2013. A method for improving the measurement of low-field magnetic susceptibility anisotropy in weak samples. *J. Appl. Geophys.* 88, 122–130.
- Borradaile, G.J., 2003. *Statistics of Earth Science Data: Their Distribution in Time, Space and Orientation*. Springer.
- Borradaile, G., Henry, B., 1997. Tectonic applications of magnetic susceptibility and its anisotropy. *Earth Sci. Rev.* 42, 49–93.
- Borradaile, G.J., Jackson, M., 2010. Structural geology, petrofabrics and magnetic fabrics (AMS, AARM, AIRM). *J. Struct. Geol.* 32, 1519–1551.
- Borradaile, G.J., Stupavsky, M., Metsaranta, D.A., 2008. Induced magnetization of magnetite-titanomagnetite in alternating fields ranging from 400 a/m to 80,000 a/m; low-field susceptibility (100–400 a/m) and beyond. *Pure Appl. Geophys.* 165, 1411–1433.
- Borradaile, G.J., Stupavsky, M., 1995. Anisotropy of magnetic susceptibility: Measurement schemes. *Geophys. Res. Lett.* 22, 1957–1960.
- Cañón-Tapia, E., Walker, G.P., Herrero-Bervera, E., 1995. Magnetic fabric and flow direction in basaltic pahoehoe lava of xitle volcano, Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 65, 249–263.
- Constable, C., Tauxe, L., 1990. The bootstrap for magnetic susceptibility tensors. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 95, 8383–8395 (1978–2012).
- Davison, A.C., 1997. *Bootstrap methods and their application*, Volume 1. Cambridge University Press.
- Dunlop, D.J., Özdemir, Ö., 2001. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*, Volume 3. Cambridge University Press.
- Ernst, R.E., Baragar, W., 1992. Evidence from magnetic fabric for the flow pattern of magma in the Mackenzie giant radiating dyke swarm. *Nature* 356, 511–513.
- Hall, P., I, Y.K., P, B.U., P, D., 2009. Tie-respecting bootstrap methods for estimating distributions of sets and functions of eigenvalues. *Bernoulli* 15, 380–401.
- Hamilton, N., Rees, A., 1970. The use of magnetic fabric in paleocurrent estimation. *Palaeogeophysics* 445–464.
- Hext, G.R., 1963. The estimation of second-order tensors, with related tests and designs. *Biometrika* 50, 353–373.
- Hrouda, F., 1993. Theoretical models of magnetic anisotropy to strain relationship revisited. *Phys. Earth Planet. Inter.* 77, 237–249.
- Hrouda, F., 2002. Low-field variation of magnetic susceptibility and its effect on the anisotropy of magnetic susceptibility of rocks. *Geophys. J. Int.* 150, 715–723.
- Hrouda, F., Pokorný, J., 2011. Extremely high demands for measurement accuracy in precise determination of frequency-dependent magnetic susceptibility of rocks and soils. *Stud. Geophys. Geod.* 55, 667–681.
- Jelinek, V., 1977. The statistical theory of measuring anisotropy of magnetic susceptibility of rocks and its application. *Geofiz. Brno* 87.
- Jelinek, V., 1978. Statistical processing of anisotropy of magnetic susceptibility measured on groups of specimens. *Stud. Geophys. Geod.* 22, 50–62.
- Jelinek, V., 1981. Characterization of the magnetic fabric of rocks. *Tectonophysics* 79, T63–T67.
- Kent, J.T., 1982. The Fisher–Bingham distribution on the sphere. *J. R. Stat. Soc. Ser. B Methodol.* 71–80.
- Kodama, K.P., 1995. Magnetic fabrics. *Rev. Geophys.* 33, 129–135.
- Nagata, T., 1961. *Rock Magnetism*. Maruzen Company, Tokyo.
- Owens, W., 2000a. Statistical analysis of normalized and unnormalized second-rank tensor data, with application to measurements of anisotropy of magnetic susceptibility. *Geophys. Res. Lett.* 27, 2985–2988.
- Owens, W., 2000b. Statistical applications to second-rank tensors in magnetic fabric analysis. *Geophys. J. Int.* 142, 527–538.
- Rochette, P., Jackson, M., Aubourg, C., 1992. Rock magnetism and the interpretation of anisotropy of magnetic susceptibility. *Rev. Geophys.* 30, 209–226.
- Schmidt, V., Günther, D., Hirt, A.M., 2006. Magnetic anisotropy of calcite at room-temperature. *Tectonophysics* 418, 63–73.
- Tarling, D., Hrouda, F., 1993. *Magnetic Anisotropy of Rocks*. Springer.
- Tauxe, L., 1998. *Paleomagnetic Principles and Practice*. Number 17 in *Modern Approaches in Geophysics*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht; Boston.
- Tauxe, L., 2010. *Essentials of Paleomagnetism*. University of California Press, Berkeley.
- Werner, T., 1997. Experimental designs for determination of the anisotropy of remanence-test of the efficiency of least-square and bootstrap methods applied to metamorphic rocks from southern Poland. *Phys. Chem. Earth* 22, 131–136.

Capítulo 4

AMS en cristales de hematites

The principle of science, the definition, almost, is the following: The test of all knowledge is experiment. Experiment is the sole judge of scientific "truth".

Richard Feynman (Six easy pieces)

Resumen:

A lo largo de este capítulo se presentan los resultados más relevantes sobre cristales de hematites, los obtenidos por otros autores y los obtenidos durante la realización de esta tesis. El capítulo se divide en dos secciones: características generales y características magnéticas. En las características generales se habla de la formación, fases magnéticas, cationes y estructura del hematites. El apartado de características magnéticas se divide a su vez en cuatro secciones. La primera dedicada al tipo de magnetismo que exhibe el hematites y las otras tres dedicadas a las tres propiedades físicas de interés en magnetismo de rocas y de las que hablamos en el capítulo 1: susceptibilidad a bajo campo, anisotropía magnética y transición de Morin. Estas tres últimas secciones tienen la misma estructura: una primera parte en el que se comentan los resultados obtenidos por otros autores y una segunda parte que corresponde al artículo que recoge las medidas y resultados obtenidos durante esta tesis.

4.1. Características generales

El hematites es un óxido de hierro de composición $\alpha - Fe_2O_3$ que constituye el extremo totalmente oxidado de la serie Hematites-Wüstite. Puede que una de las razones que convierten al hematites en un mineral tan abundante es su versatilidad en el momento de su formación. Puede originarse por oxidación de magnetita a altas temperaturas, durante la sublimación de rocas ígneas. O por la oxidación de otros minerales como la maghemita, limonita, siderita o sulfuros y carbonatos de hierro. Pero también por

deshidratación de oxihidróxidos de hierro como la goethita. O como precipitación de soluciones ricas en hierro en yacimientos hidrotermales. Es indiferente si el medio es acuoso o seco, el grado de salinidad, temperatura o presión, existen muchos procesos cuyo resultado puede ser hematites. Pero dependiendo del proceso, el hábito, el color y el brillo del mineral puede variar, desde partículas ultrafinas de color rojizo y brillo mate en muestras terrosas como los lechos rojizos, a grandes cristales de color gris/negro y brillo metálico en las llamadas rosas de hierro, pasando por masas botroidales y reniformes.

Durante esta tesis, la mayoría de las muestras estudiadas son cristales planos con un brillo metálico muy característico y raya gris procedentes de Brasil, conocidos algunos como rosas de hierro. Su origen es la orogenia Pan-Africana, donde fluidos de alta salinidad que variaban entre los 120 y 350°C penetraban en zonas de cizalla cristalizando las formaciones de hierro en cristales de hematites. Otra de las muestras estudiadas, es una muestra en polvo de la Isla de Elba, en el que el origen del hematites nada tiene que ver con el agua sino con la actividad volcánica.

Al estudiar muestras naturales es inevitable encontrar variaciones en su composición que la alejan de su estructura ideal. Estas variaciones en su composición pueden ser impurezas que crecen entre los cristales o sustituciones en la estructura cristalina. Cuando la red se ve afectada por diferentes inclusiones o vacantes, las propiedades físicas de los cristales de hematites puede verse afectada de forma sutil o drástica, como veremos más adelante. Además hay que tener en cuenta que las sustituciones no tienen por qué producirse de forma homogénea en todo el cristal. Estudios realizados en muestras sintéticas han demostrado que algunos cationes son más propensos a distribuirse de forma homogénea que otros, como es el caso del Al^{3+} y del Ga^{3+} , al contrario que elementos como el Ti^{4+} y el Rh^{2+} (Morrish y Eaton, 1971). Los dopantes más relevantes estudiados en hematites son: Al^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , $Fe^{2+,4+}$, Ga^{3+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , In^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} , Ir^{4+} .

En la mayoría de estudios de difracción de rayos X, se aproxima la estructura cristalográfica del hematites a la clase hexagonal del sistema cristalino trigonal (Figura 4.1). Es decir, se supone que los aniones de oxígeno forman una red hexagonal compacta en la que 2/3 de las posiciones intersticiales son ocupadas por los átomos de hierro. Pero asumiendo que las posiciones de los seis oxígenos vecinos que rodean a un catión de hierro están ligeramente distorsionadas y que los cuatro hierros que rodean un anión de oxígeno no forman un tetraedro perfecto. Para esta estructura trigonal, el hematites pertenecería al grupo espacial $\bar{3}m$ indicando que la muestra tiene un eje de inversión ternario $\gamma = 120^\circ$ y un plano espejo. Pero el orden magnético de el hematites no refleja dicho eje ternario. Entonces, ¿el hematites viola el principio de Neumann y presenta “forbidden effects” (Birss, 1963) o la distorsión que presenta la estructura cristalográfica hexagonal indica que la estructura de el hematites es otra?. Estudios recientes de difracción de neutrones y de sincrotrón de rayos X (Przenioslo et al., 2014; Stekiel et al., 2015) han mostrado que los picos de Bragg del hematites también se pueden ajustar a la distorsión de la estructura monoclinica del grupo espacial $2/m$. Esta estructura monoclinica explicaría la simetría del orden magnético del hematites y las observaciones que recogen que el momento antiferromagnético no es exactamente paralelo ni perpendicular al eje c del

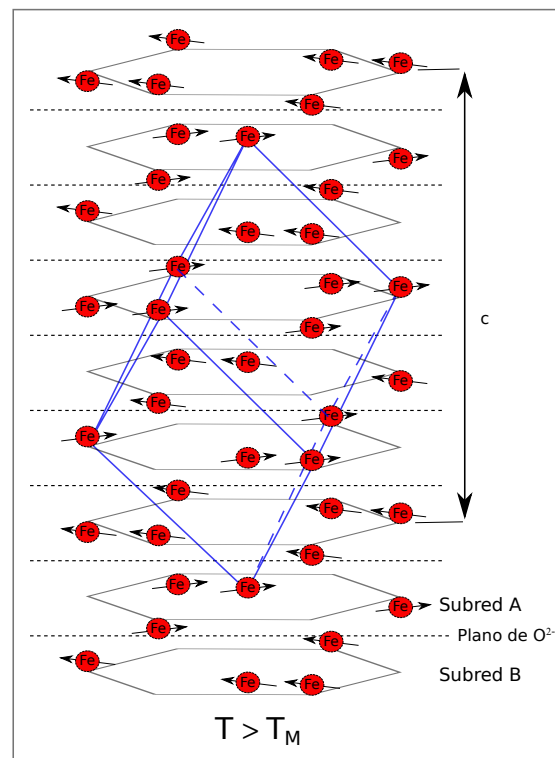


Figura 4.1: Estructura cristalográfica hematites.

crystal para temperaturas inferiores o superiores a 250 K, respectivamente (Hill et al., 2008).

4.2. Características magnéticas

4.2.1. Tipo de magnetismo

En el capítulo 2 describimos el hematita como un antiferromagnético imperfecto que exhibe magnetización espontánea por debajo de la temperatura crítica en la que se produce la transición de fase al estado paramagnético. Lo cierto, es que por debajo de dicha temperatura, el hematita muestra hasta tres comportamientos magnéticos diferentes que varían dependiendo de la temperatura en la que se encuentre la muestra: antiferromagnetismo puro, antiferromagnetismo imperfecto y ferromagnetismo parásito. Pero de los cuales, sólo dos mantienen una magnetización espontánea, el ferromagnetismo parásito y el antiferromagnetismo imperfecto (Morrish, 1994; Dunlop y Özdemir, 2001).

El vector magnetización para el momento de defecto o ferromagnetismo parásito es paralelo a la magnetización de las subredes y casi perpendicular al vector magnetización para el momento cantedo o antiferromagnetismo imperfecto. Debido a su origen, el

momento defecto puede ser sensible a la estructura y por tanto susceptible de estrés o annealing, a través de la movilidad de las dislocaciones.

El ferromagnetismo parásito es un comportamiento isótropo que tiene su origen en las imperfecciones de la red cristalina y puede permanecer en el rango de temperaturas de 0–955 K. El antiferromagnetismo imperfecto es debido al tipo de interacción de canje que experimentan los cristales de hematites. En un antiferromagnético puro la interacción de canje se limita a la interacción espín-espín por la cual los momentos magnéticos de las subredes tienen un acoplamiento ferromagnético entre ellos pero un acoplamiento antiferromagnético entre dos subredes contiguas. En el caso del antiferromagnetismo imperfecto del hematites, además de la interacción espín-espín, la interacción de canje tiene otras dos contribuciones debidas a la baja simetría del cristal: el canje anisotrópico y el canje antisimétrico. La interacción espín-espín del hematites, es una interacción indirecta realizada a través de un puente diamagnético, el anión oxo (O^{2-}), es lo que se conoce como interacción de superintercambio. El canje anisotrópico, es el término correspondiente a una fuerte interacción espín-órbita, una interacción por la que la orientación del espín puede permanecer ligada al orbital y que da lugar a la anisotropía magnetocristalina (Moriya, 1960). El canje antisimétrico, es la corrección debida a que la orientación de los espines no es completamente antiparalela en las dos subredes de los cristales de hematites. El ángulo que forman los espines de las dos subredes es lo que se conoce como canteo de espín y su principal consecuencia es la manifestación de un pequeño momento magnético neto (Dzyaloshinsky, 1958).

Ambos vectores de magnetización, el debido al ferromagnetismo parásito y el debido al antiferromagnetismo imperfecto, se encuentran restringidos al plano basal, pero siendo casi perpendiculares entre ellos (Dunlop, 1971). La magnetización causada por el ferromagnetismo parásito desaparece cuando se produce la transición de fase al estado paramagnético, pero también puede verse afectada por el estrés, o calentamientos/enfriamientos que faciliten la movilidad de las dislocaciones (Morrish, 1994). La magnetización debida al antiferromagnetismo imperfecto desaparece a través de las transiciones de fase, de primer y segundo orden que experimenta el cristal (Moriya, 1960; Dzyaloshinsky, 1958).

Durante la transición de primer orden, el cristal pasa de comportarse como un antiferromagnético imperfecto a un antiferromagnético puro girando los espines 90° hasta situarse paralelos al eje c (Shull et al., 1951). Esta transición, conocida como transición de Morin, puede ser inducida por variación de la temperatura, la presión o el campo aplicado (Morrish, 1994). En cristales únicos la temperatura a la que ocurre es de $T_m = 263$ K. Aunque existen varios factores que pueden inhibir esta transición, como pueden ser el contenido de cationes distintos al hierro o el tamaño de grano (Morrish, 1994).

La transición de segundo orden es una transición inducida por la variación de temperatura, en la que el cristal pasa de exhibir un comportamiento antiferromagnético imperfecto a otro paramagnético. La temperatura a la cual se produce esta transición es conocida como temperatura de Néel o de Curie debido a que las transiciones de fase del comportamiento antiferromagnético imperfecto y ferromagnético parásito ocurren a

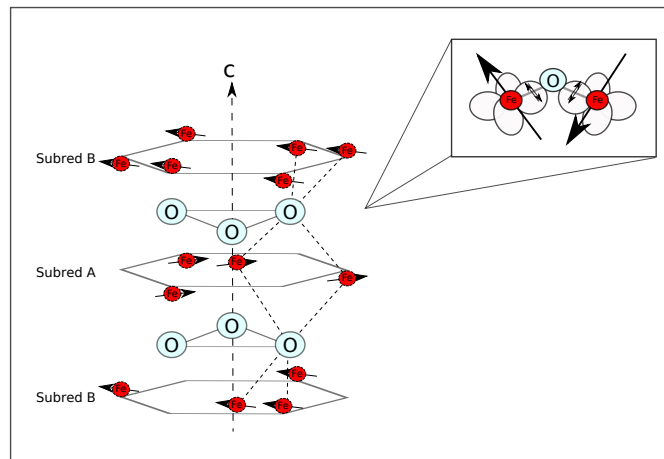


Figura 4.2: Interacción de superintercambio antisimétrica del hematites en el rango de temperatura 263 – 955 K.

la vez (De Boer y Dekkers, 1998). En el caso del hematites puro esta temperatura es de $T_c = 955$ K (Dunlop y Özdemir, 2001).

En ambas transiciones, la pérdida de remanencia tiene orígenes distintos. En la transición de segundo orden se debe a que la agitación térmica rompe el orden magnético, en cambio, la pérdida de remanencia durante la transición de primer orden se debe a una reorientación del espín.

En resumen, si tenemos una muestra de hematites pura y lo calentamos desde 0 K, el comportamiento magnético del cristal experimenta los siguientes cambios:

- De 0 – 263 K. Durante este rango de temperaturas, hasta que ocurre la transición de Morin a 263 K, el cristal tiene un comportamiento antiferromagnético puro, no hay remanencia debido a que los espines tienen una alineación antiparalela a lo largo del eje c.
- De 263 – 955 K. El cristal es antiferromagnético imperfecto y existe magnetización espontánea debido a que los espines de las dos subredes, que se orientan en torno al plano basal, no mantienen una alineación antiparalela perfecta (Figura 4.1).
- A partir de 955 K. En este punto el cristal de hematites sufre una transición de segundo orden y pasa a ser paramagnético.

4.2.2. Susceptibilidad a bajo campo

4.2.2.1. Estudios previos

La teoría de la AMS (a bajo campo) asume que la relación entre la magnetización y el campo aplicado es lineal, es decir, que la susceptibilidad es independiente del campo

aplicado. Pero en el caso del hematites, la susceptibilidad en el rango de campo aplicado por la mayoría de instrumentos comerciales empleados para medir la AMS (Borradaile, 2003), no es independiente del campo, ni siquiera la relación que existe entre ambos es lineal en la mayoría de las muestras (Hrouda, 2002; Hrouda et al., 2006).

Otros autores han medido la susceptibilidad a bajo campo de muestras de hematites estableciendo que el valor de la susceptibilidad aumenta con el tamaño de grano (Collinson, 2013) y su anisotropía (Dunlop, 1971). Pero en ningún caso se ha podido explicar por qué varía ni establecer un método que determine la manera en que varía con el campo aplicado como se ha hecho en el caso de otros minerales como la pirrotina o la titanomagnetita (Hrouda, 2009; Jackson et al., 1998).

4.2.2.2. Resultados de la tesis

A lo largo de esta tesis se ha medido la susceptibilidad a bajo campo de cristales naturales de hematites. Los resultados muestran que la susceptibilidad en algunas de las muestras guarda una relación lineal con el campo aplicado, pero en otras, la susceptibilidad muestra dos tendencias, una positiva a bajo campo y negativa conforme aumentaba el campo aplicado. El siguiente paso fue comprobar si esta relación entre la susceptibilidad y el campo podía afectar a los parámetros del elipsoide de AMS. Como se puede observar en el siguiente artículo, al contrario de lo que otros autores han publicado, tanto el grano como la forma del elipsoide se ven afectados (Hrouda, 2002). El artículo se completa con un estudio de difracción de rayos X y espectrometría de masas en la caracterización no magnética y medidas de histéresis, coercitividad e IRM (*Isothermal Remanent Magnetization*, magnetización remanente isoterma).

Int J Earth Sci (Geol Rundsch) (2012) 101:625–636
DOI 10.1007/s00531-011-0666-y

ORIGINAL PAPER

Magnetic anisotropy of hematite natural crystals: increasing low-field strength experiments

S. Guerrero-Suarez · F. Martín-Hernández

Received: 13 August 2010 / Accepted: 15 April 2011 / Published online: 8 May 2011
© Springer-Verlag 2011

Abstract Hematite is a very abundant mineral in natural rock samples. Despite being one of the most important carriers of remanent magnetization, its magnetic anisotropy is not well understood partially due to its high coercivity and complex behavior. In particular, the field intensity beyond which the Rayleigh relation no longer holds varies from one crystal to another. This field threshold is usually less than the field used in most commercial instruments. The nonlinear behavior of low-field susceptibility may thus hinder the magnetic fabric analysis. We have carried out an intensive study of the low-field bulk susceptibility and anisotropy of magnetic susceptibility (AMS) at increasing low fields in the range of 2–450 A/m (effective value) in a collection of hematite natural crystals. Standard rock magnetic properties, X-ray diffraction, and mass spectrometry have also been determined in order to discover the parameters influencing the low-field susceptibility variations with field. The AMS principal directions, the shape of the AMS ellipsoid, and the degree of anisotropy are the parameters that can vary with different applied fields. It has been found that there is no correlation between magnetic properties like coercivity or saturation magnetization and the range in which the Rayleigh approximation is valid. However, there seems to be a correlation with the peak width determined from X-ray diffraction, suggesting that

the Rayleigh region in hematite crystals is related to the spatial orientation of the physical domains within the basal plane.

Keywords Hematite · Low-field susceptibility · AMS · Rayleigh region · Magnetic fabric

Introduction

Anisotropy of magnetic susceptibility (AMS) is the directional variation of the ratio between applied field and induced magnetization. Since AMS reflects the preferred orientation of the rock constituent minerals, it has been proven to be a versatile, fast, and inexpensive petrofabric tool, very sensitive to rock deformation (Borradaile 1988; Kodama 1995; Rochette et al. 1992; Tarling and Hrouda 1993).

For diamagnetic and paramagnetic minerals, the susceptibility is independent of field strength over the range used in commercial instruments, and the anisotropy of a rock is controlled by crystallographic orientations of its mineral grains but not by grain shape (Borradaile 1988).

For multidomain ferromagnetic minerals in fields smaller than the coercivity (e.g., Morrish 1965), the measured susceptibility ($k_m = M/H$) is close to linear with the applied field according to Rayleigh's empirical law, $M = \kappa_0 H + \alpha H^2$ (or $k_m = \kappa_0 + \alpha H$), where κ_0 is the initial susceptibility and α is the Rayleigh coefficient. In minerals, such as magnetite, with high intrinsic susceptibility and weak cubic magnetocrystalline anisotropy, $\kappa_0 \gg \alpha H$ in fields up to 2,000 A/m, and k_m is essentially independent of H over that range, i.e., $k_m \sim \kappa_0 \sim 1/N$, where N is the demagnetizing factor (Jackson et al. 1998). For pyrrhotite, titanomagnetite, and hematite, $\kappa_0 < k_m < 1/N$, and k_m follows the Rayleigh

S. Guerrero-Suarez (✉) · F. Martín-Hernández
Dep. Geofísica, Fac. CC. Físicas,
Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain
e-mail: saguerre@pas.ucm.es

F. Martín-Hernández
e-mail: fatima@fis.ucm.es

F. Martín-Hernández
Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), Fac. CC. Físicas,
Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

law over some range of fields, typically a few tens to a few hundreds of A/m. In the case of pyrrhotite, the susceptibility and its variation with field depend on grain size (Martin-Hernandez et al. 2008; Worm 1991) and the AMS on texture and grain shape (de Wall and Worm 1993). In titanomagnetite, $k(H)$ depends on the amount of Ti (de Wall and Nano 2004; Jackson et al. 1998). In hematite, the susceptibility and its field-dependence vary from one crystal to another, but there is no clear dependency on grain size and/or other variables (Hrouda 2002).

Recently, commercial instruments with the possibility of measuring low-field susceptibility as a function of field strength have become available in many paleomagnetic laboratories (Borradaile et al. 2008; Pokorný et al. 2004; Jackson et al. 1998). A summary of the most commonly used commercial instruments has been compiled and can be found in the “Appendix”.

Meanwhile, new mathematical models have been proposed that use the differences in behavior of the susceptibility as a function of field to identify magnetic mineralogy (Hrouda et al. 2006a) and to separate magnetic subfabrics (Hrouda 2009a, b). This new methodology is very useful in magnetite–titanomagnetite-bearing rocks, but fails in hematite-bearing rocks due to the complex relationship between magnetic susceptibility and applied field (Hrouda 2002). Until now, the only methods that successfully separate magnetic subfabrics in hematite-bearing rocks are the torque magnetometry (Martin-Hernandez and Hirt 2004) and anisotropy of remanence in high fields (Kodama and Dekkers 2004). Both methods require instruments that are not accessible for most paleomagnetic laboratories, and they are tedious and slow (Martin-Hernandez and Ferre 2007 and references therein).

Attempts have been made to model the errors arising from the use of linear $M(H)$ models for fields within the Rayleigh region (Hrouda 2007). The models display the largest discrepancy with respect to measurement for hematite natural crystals (Hrouda 2002, 2007).

In this study, we have carried out experiments of bulk susceptibility and low-field AMS as a function of increasing low fields for a collection of 15 hematite natural crystals. The high-field anisotropy and determination of the anisotropy constants are compiled in the companion paper Martin-Hernandez and Guerrero-Suarez (this issue). All samples have also been characterized by standard rock-magnetic experiments, X-ray diffraction, and mass spectrometry. All the experiments together try to determine the factors that control the behavior of the low-field susceptibility and the range of fields, where the Rayleigh approximation is valid. The knowledge of the physical parameters that control the linearity of the magnetic susceptibility as a function of field is important for the improvement of

low-field techniques to separate magnetic subfabrics in hematite-bearing rocks.

Methodology

A total of thirty-three samples were cut from 15 hematite crystals, one from Elba Island (Italy) labeled as Hem1 and fourteen crystals from Minas Gerais (Brazil) labeled A to N. Subsamples from the second group are distinguished by the number.

With an ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry), the non-iron metal cations in the crystal lattice of our samples can be quantified. We specifically look for Al, Sn, Mn, and Ti cations because they have been reported to affect the magnetic properties of hematite significantly (Morrish 1994 and references therein).

X-ray powder diffraction has been measured in a Bruker D8 Advance diffractometer provided with a Sol-X detector. The measured peaks are matched with those in the database Powder Diffraction File (PDF) Release 1999 Data Sets 1–49 plus 70–86 to identify the mineral (ICDD 1999).

In order to characterize the magnetic properties of the crystals, isothermal remanent magnetization curves (IRM) and hysteresis loops were measured on a coercivity spectrometer in fields up to 0.5 T (Jasonov et al. 1998) and the values of the coercivity (B_c), the coercivity of remanence (B_{cr}), the saturation magnetization (M_s), and the saturation remanent magnetization (M_{rs}) were calculated.

The low-field magnetic susceptibility and its anisotropy have been measured in an AGICO KLY-4S Kappabridge (Pokorný et al. 2004) operating at fields ranging from 2 to 450 A/m (The field intensities are expressed in the effective values, H_{eff} , throughout this paper). Individual specimens were fixed in the plastic boxes, and the AMS was measured using the slowly spinning specimen method as facilitated by program SUFAR. The specimen subsequently rotates about three perpendicular axes while the deviatoric susceptibility is measured, after measurement of bulk susceptibility along one axis the susceptibility tensor is calculated (Jelínek 1997). The eigenvalues ($k_1 \geq k_2 \geq k_3$) and eigenvectors, the shape of the ellipsoid (T), the corrected degree of anisotropy (P'), and the mean susceptibility (k_{mean}) were calculated and presented as a function of applied field strength in the range from 2 to 450 A/m. For the purpose of bulk susceptibility calculation, the volume of each specimen was obtained from known mass and density 5.271 g/cm³ (Dunlop and Özdemir 1997). In order to determine the Rayleigh region, we have calculated the V_a , V_p , V_m , and V_r parameters according to Hrouda et al. (2006a).

Results

Non-magnetic crystal characterization

Table 1 shows the content of cations other than Fe obtained by the atomic spectrometry analysis. The Hem1 sample has values of Al, Mn, and Sn close to 2,000 $\mu\text{g/g}$, all are higher than the rest of the crystals. The crystal D has 5% of Ti, but scanning electron microscope analysis (not shown here) showed that the Ti content comes from rutile crystals, which have grown overlying the hematite crystals (also visible at the macroscopic scale). Therefore, substitution within the crystal lattice, although it is not excluded, is probably not of major importance since the Ti occurrence seems to postdate the crystal formation. The rest of the samples do not show a significant content of other cations.

Figure 1 shows the X-ray diffractograms measured for some of the selected representative samples. The values of the diffraction angles (2θ) of four or five most pronounced reflections together with the respective Miller indices (hkl), relative intensity, and the peak widths expressed as the full width at half maximum (FWHM) are summarized in Table 2.

The lattice parameters (a , b , and c) and size of unit cell from the diffraction directions can be calculated assuming hematite has a pure hexagonal structure. Under this crystallographic structure $a = b$ and c can be derived. The obtained values are very similar with an average of $a = b = 5.1 \text{ \AA}$ and $c = 13.7 \text{ \AA}$, consistent with previously reported values (Anthony et al. 1990; Guinier 1994).

The peak widths differ from one sample to another and even for the different reflections of the same sample (Table 2). This variation of FWHM may be due to different crystallite size or non-uniform strain. The peak of maximum intensity differs from one sample to another. When the measurement is repeated on the same sample, the maximum intensity peak varies, which means that the samples are affected by texture effect and are polycrystalline (Cullity 1972).

Magnetic crystal characterization

The values of M_{rs} , M_s , B_{cr} , and B_c and the corresponding remanence and coercivity ratios are summarized in

Table 3. The saturation remanent magnetization shows differences of one order of magnitude between the minimum and maximum value [0.036–0.384 (Am^2/kg)]. Half of the samples have a remanence ratio (M_{rs}/M_s) lower than 0.5, which would be attributed to uniaxial anisotropy within the basal plane (Dunlop and Özdemir 1997); the rest of samples, except Hem1, have an approximate value of 0.52, within the range of 0.5–0.637 for uniaxial anisotropy (Dunlop and Özdemir 1997). Sample Hem1 has a remanence ratio of 0.83, inside the range of 0.75–0.955 for triaxial anisotropy (Dunlop and Özdemir 1997).

The coercive field ranges from 0.1 to 54.9 mT (Table 3). Most of the samples (except Hem1 and 4B) have very low coercivity and display hysteresis loops (Fig. 2) that are almost closed (example Fig. 2a) and loop shapes that are typical of multidomain (MD) particles (Dunlop and Özdemir 1997). Samples with higher coercivity are characterized by loops with well-defined upper and lower branches (example Fig. 2b, j). Samples with higher coercivity also display loops with a sharp decrease in the magnetization as the field is reversed from positive to negative values, characteristic of the parasitic magnetization of hematite within the basal plane (example Fig. 2b, j; Townsend 1920). The coercivity of remanence ranges from 1.5 to 60.3 mT and the ratio of coercivity ranges $1 < H_{cr}/H_c < 2$, in the range of reported values of hematite particles (Peters and Dekkers 2003).

Low-field magnetic susceptibility and AMS

The mean (bulk) susceptibility, the principal axes of the AMS ellipsoid, and the shape and the degree of anisotropy in the field intensity of 300 A/m are summarized in Table 4. The range for K_{mean} goes from 0.01 to 1.8 (SI).

Figure 3 shows the relationship between shape of the ellipsoid and degree of anisotropy represented in the so-called Jelinek plot (Jelinek 1981). The shape parameter T ranges from 0.15, with ellipsoids almost neutral, to 0.93, with ellipsoids almost purely oblate, close to the theoretical value for hematite with isotropic basal plane (Porath and Chamalaun 1966; Tarling and Hrouda 1993). Corrected degree of anisotropy (P') is highly variable, with values that range from 7 to 1,130 (Table 4).

Table 1 Summary of the content of cations other than Fe obtained by the atomic spectrometry analysis for samples A, B, D, E, and Hem1

Muestra	Fe (%)	Error (%)	Ti (%)	Error (%)	Al ($\mu\text{g/g}$)	Error ($\mu\text{g/g}$)	Mn ($\mu\text{g/g}$)	Error ($\mu\text{g/g}$)	Sn ($\mu\text{g/g}$)	Error ($\mu\text{g/g}$)
A	64.6	1.9	1.83	0.05	264	16	124	7	<10	
B	64.9	1.9	1.91	0.06	477	29	824	49	<10	
D	61.3	1.8	4.84	0.15	585	35	267	16	<10	
E	63.9	1.9	2.40	0.07	717	43	1,545	93	<10	
hem1	65.8	2.0	0.0632	0.0019	2,220	133	2,284	137	1,961	196

Fig. 1 X-ray diffractogram for samples 6A, 4B, 2D, 17E, 3G, 1J, 2J, 1L, 2N, and Hem1. The most prominent diffraction peaks have been labeled with the corresponding Miller index

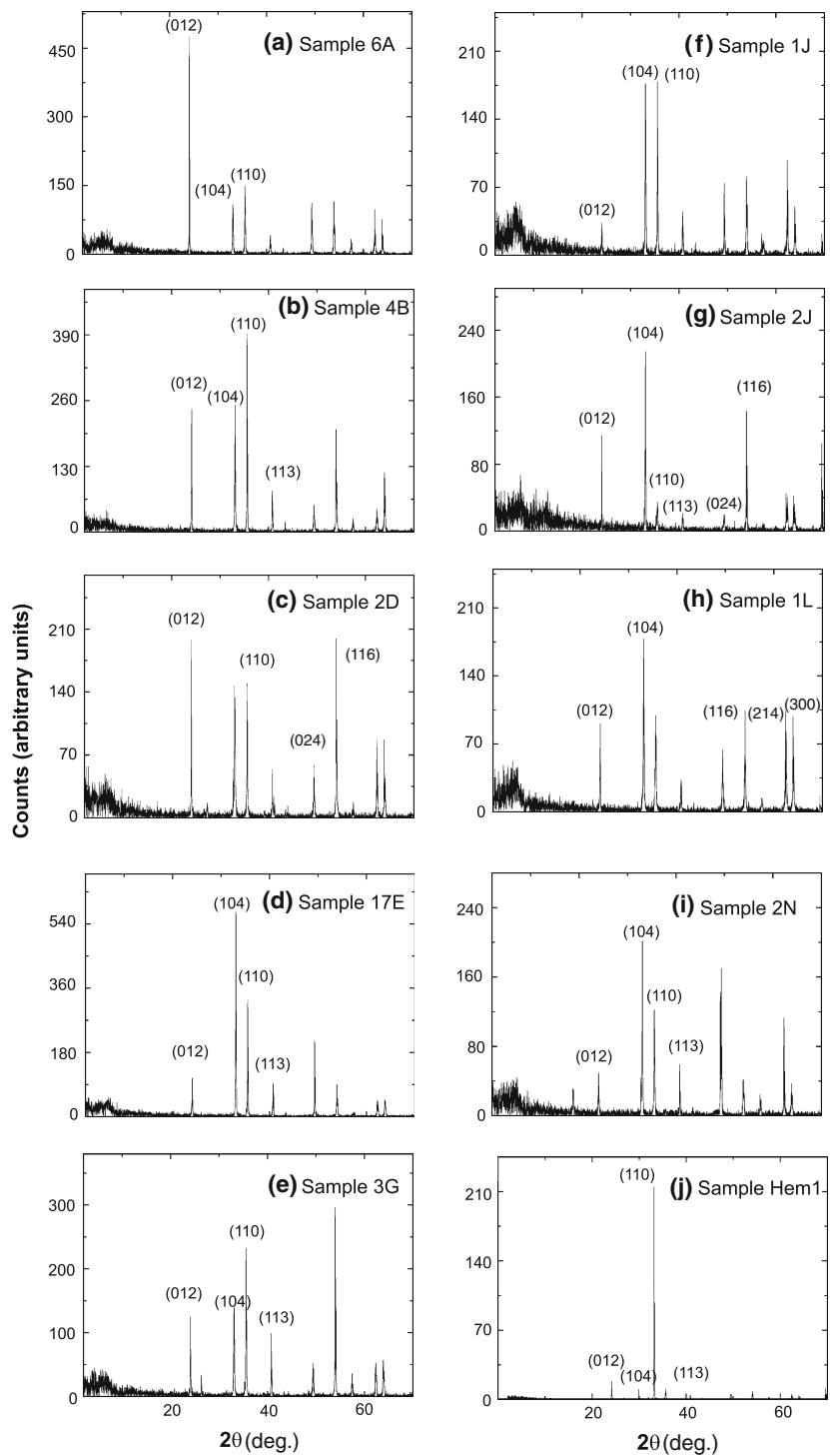


Figure 4 shows variation of the shape of the AMS ellipsoid with increasing applied field strength. Figure 4g (sample 2J) illustrates the strong dependence of the shape

parameter T on the field value; the shape is prolate at 70 A/m and oblate at 300 A/m. Figure 4h shows the decay of T from 0.6 to 0.02 with increasing applied field strength.

Table 2 Summary of the values of 2θ , Miller indices (hkl), intensity (relative to the instrumental counts), the full width at half maximum (FWHM) of the corresponding diffraction peaks

Sample	2θ (deg)	hkl	Intensity (counts)	Width (deg)
6A	24	12	391	0.0229
	33	104	177	0.0689
	36	110	138	0.0846
	41	113	114	0.0383
4B	24	12	241	0.0515
	33	104	23	0.0790
	36	110	289	0.0672
	41	113	7	0.0760
2D	24	12	200	0.0522
	36	110	13	0.0850
	49	24	44	0.1138
	54	116	172	0.0852
17E	24	12	127	0.0429
	33	104	1,654	0.0368
	36	110	181	0.0961
	41	113	350	0.0328
3G	24	12	10	0.0670
	35	104	212	0.0835
	41	113	62	0.1124
	49	24	37	0.1179
1J	54	116	269	0.0812
	24	12	19	0.1226
	33	104	137	0.1003
	36	110	5	0.1860
2J	41	113	70	0.0638
	24	12	65	0.0752
	33	104	66	0.1312
	36	110	85	0.0752
1L	41	113	278	0.0278
	24	12	54	0.1439
	33	104	135	0.1201
	54	116	75	0.1296
2N	62	214	89	0.1086
	64	300	77	0.1157
	24	12	132	0.1041
	33	104	50	0.0808
Hem1	36	110	105	0.1194
	41	113	9	0.0910
	24	12	226	0.0363
	33	104	2,376	0.0359
	36	110	118	0.0399
	41	113	54	0.0398

Sample Hem1 has been used as the most crystalline sample, labeled as reference pattern

Figure 4e shows that the 3G sample has a very constant value of T . This variation is in contradiction with the model previously proposed by Hrouda (2007), who assumes no variation in the shape of the ellipsoid with increasing fields.

Table 3 Summary of the values of M_s , M_{rs} , B_{cr} , and B_c derived from the coercivity meter

Sample	M_{rs} (Am ² /kg)	M_s (Am ² /kg)	M_{rs}/M_s	H_{cr} (mT)	H_c (mT)	H_{cr}/H_c
6A	0.04	0.20	0.18	3.93	2.76	1.42
6A_b	0.22	0.49	0.45	1.89	1.47	1.29
4A	0.22	0.47	0.46	3.82	2.71	1.41
3A	0.26	0.48	0.54	3.11	2.53	1.23
4B_b	0.12	0.23	0.51	49.23	32.90	1.50
4B	0.12	0.23	0.53	48.15	31.00	1.55
15B	0.28	0.49	0.58	29.07	20.19	1.44
3B	0.24	0.49	0.49	5.63	3.07	1.83
2D	0.16	0.46	0.35	1.54	1.14	1.35
2D_b	0.19	0.50	0.38	1.52	1.17	1.30
16D	0.21	0.55	0.39	2.28	1.91	1.19
5D	0.21	0.52	0.39	2.27	1.84	1.23
17E	0.12	0.25	0.46	5.04	4.07	1.24
17E_b	0.25	0.49	0.51	4.90	4.08	1.20
3E	0.25	0.48	0.53	3.70	2.97	1.25
18E	0.24	0.48	0.50	3.64	2.95	1.23
1G	0.38	0.77	0.50	2.22	1.82	1.22
3G	0.21	0.44	0.49	9.75	6.59	1.48
1J	0.18	0.49	0.36	1.81	1.37	1.32
1J_b	0.21	0.48	0.44	2.08	1.56	1.33
2J	0.15	0.49	0.30	1.49	1.06	1.41
2J_b	0.12	0.49	0.25	1.53	1.03	1.49
1L	0.23	0.42	0.54	3.59	3.36	1.07
1L_b	0.26	0.49	0.53	3.40	3.17	1.07
3L	0.23	0.40	0.57	9.03	8.52	1.06
1N_b	0.24	0.45	0.53	5.21	4.09	1.27
3N	0.23	0.47	0.50	4.03	2.93	1.38
2N	0.18	0.46	0.41	3.47	2.68	1.29
Hem1	0.26	0.31	0.83	60.30	54.90	1.10

Figure 5 shows the variation of the degree of anisotropy with increasing applied field. For samples 4B, 2J, 1L, and Hem1 (Fig. 5b, g, h, j), the P' variation is very small; for the rest of samples, the variation is two orders of magnitude higher.

Generally, there are two types of behavior of the AMS principal directions as a function of the increasing field strength (Fig. 6). Figure 6b, corresponding to sample 4B, shows well-grouped AMS principal directions unaffected by the field intensity, while the principal directions of sample 3G change their orientation as the field is increased (Fig. 6e). In this case, minimum susceptibility direction is stable upon increasing field strength; maximum and intermediate directions are distributed in a girdle corresponding to the crystal basal plane, although there is not a systematic

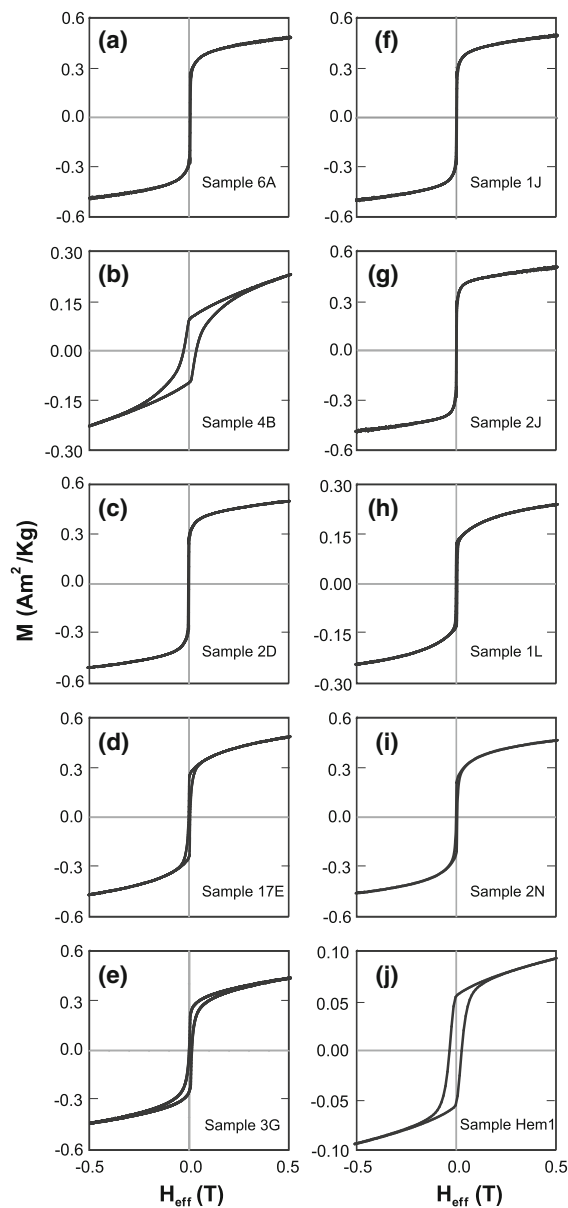


Fig. 2 Hysteresis loops measured within the hematite basal plane for samples 6A, 2D, 17E, 3G, 1J, 2J, 1L, and 2N with low coercivity, and sample 4B and Hem1 with high coercivity

trend with increasing field. Variations of the principal directions of the AMS ellipsoid are not in agreement with theoretical models of low-field AMS, changing with applied field (Hrouda 2007, 2009a). In pyrrhotite single crystals, this behavior has been used as a diagnosis for poorly crystalline samples or polycrystals (Martin-Hernandez et al. 2008).

The mean susceptibility (K_{mean}) is very different from one sample to another, even when the samples belong to the same crystal (Table 4). We can distinguish three kinds of the susceptibility versus field behaviors (Fig. 7): (i) the relationship between susceptibility and field seems linear in the Rayleigh region up to the maximum field of 450 A/m (Fig. 7b, d, h, i, j); (ii) the curve seems linear until about 100 A/m, displaying a sharp curvature in higher fields (Fig. 7a, c, e, f); and (iii) two slopes are observed, one positive and another negative (Fig. 7g). These two slopes seems to be characteristic behavior of hematite crystals, but has not been reported in the literature as a mineralogical indicator (Hrouda et al. 2006a, b). In addition to measuring the low-field susceptibility, we have measured the susceptibility at 300 A/m for the 360° within the basal plane. These results are reported in the companion paper Martin-Hernandez and Guerrero-Suarez (this issue) and show the uniaxial or triaxial anisotropy within the basal plane for some of the samples.

The field dependence parameters V_m , V_p , V_a , and V_r proposed by Hrouda et al. (2006a) have been calculated and summarized in Table 5. The first three parameters (V_m , V_p , and V_a) were proposed to evaluate the shape of the susceptibility as a function of field curves in magnetite, titanomagnetite, and pyrrhotite bearing rocks, but have never before been applied to hematite crystals and/or hematite bearing samples. The reported values are different than in other magnetic minerals, suggesting that the hematite crystals do not usually follow the Rayleigh law for field intensities higher than 100 A/m (Table 5). The V_m , V_p , and V_a parameters should be very similar if the susceptibility monotonously increases with field following the Rayleigh law (Hrouda et al. 2006a). The V_r parameter gives the upper limit of the validity of the Rayleigh Law. In Table 5, we can observe that the V_r parameter varies from one sample to another, and 19 samples of a total of 33 have a value of $V_r \leq 100$ A/m.

Discussion

There is no clear relationship between the coercive field and the range for which the measured susceptibility is linear with the applied field. Hrouda (2002) suggests that the applied fields are too strong, so that the measured susceptibility is outside the range of the initial susceptibility. Here, we report that, for similar values of coercive field, some samples have a range of linearity for the measured susceptibility less than 90 A/m (e.g., sample 6A_b) and others are linear for the range up to 350 A/m (e.g., sample 5D). And vice versa, for the same value of V_r , there are samples with very different values of coercive

Table 4 Mean susceptibility, principal axes of AMS ellipsoid, corrected degree of anisotropy, and shape parameter for all measured samples in an AGICO KLY-4S Kappabridge at 300 A/m

Sample	K_{mean}	k_1 (SI)	k_2 (SI)	k_3 (SI)	P'	T
3A	3.69E-01	6.39E-01	4.30E-01	3.90E-02	10.90	0.72
4A	4.86E-01	9.19E-01	4.94E-01	4.41E-02	13.15	0.59
6A	1.07E+00	1.71E+00	1.42E+00	7.47E-02	15.19	0.88
6A_b	9.00E-01	1.38E+00	1.29E+00	3.13E-02	27.74	0.97
3B	1.40E-01	2.53E-01	1.66E-01	9.93E-05	916.64	0.89
4B	1.47E-02	2.33E-02	1.92E-02	1.44E-03	22.36	0.86
4B_b	1.35E-02	2.57E-02	1.32E-02	1.47E-03	19.91	0.54
15B	9.46E-03	1.46E-02	1.24E-02	1.34E-03	14.43	0.86
2D	1.16E+00	1.98E+00	1.49E+00	2.24E-02	48.71	0.87
2D_b	1.10E+00	1.72E+00	1.52E+00	5.31E-02	20.88	0.93
5D	4.86E-01	8.05E-01	6.09E-01	4.40E-02	12.24	0.81
16D	2.38E-01	4.06E-01	3.01E-01	7.85E-03	30.36	0.85
3E	2.57E-01	3.96E-01	3.37E-01	3.86E-02	7.51	0.86
17E	1.20E-01	1.96E-01	1.65E-01	-3.00E-04	0.00	0.00
17E_b	1.10E-01	2.00E-01	1.24E-01	4.63E-03	60.46	0.75
18E	5.17E-01	9.30E-01	6.19E-01	1.74E-03	1131.01	0.87
1G	7.67E-01	1.18E+00	1.01E+00	1.05E-01	8.15	0.87
1G_b	5.20E-01	7.98E-01	6.70E-01	9.11E-02	6.52	0.84
2G	5.32E-01	8.58E-01	6.51E-01	8.78E-02	7.06	0.76
3G	5.66E-01	8.56E-01	8.37E-01	5.39E-03	86.77	0.99
1J	1.03E+00	1.59E+00	1.44E+00	5.64E-02	18.60	0.94
1J_b	7.94E-01	1.23E+00	1.07E+00	7.86E-02	10.97	0.90
2J	1.79E+00	3.08E+00	2.24E+00	5.28E-02	91.98	0.84
2J_b	1.81E+00	3.37E+00	1.93E+00	1.15E-01	37.50	0.67
3J	6.07E-01	1.03E+00	6.59E-01	1.31E-01	5.74	0.57
1L	5.56E-02	9.65E-02	6.70E-02	3.28E-03	18.28	0.78
1L_b	4.25E-02	8.99E-02	3.05E-02	7.00E-03	8.83	0.15
2L	3.09E-01	5.72E-01	3.51E-01	4.18E-03	225.71	0.80
3L	1.25E-02	1.89E-02	1.79E-02	8.52E-04	15.17	0.96
1N	1.55E-01	2.55E-01	1.99E-01	1.20E-02	14.03	0.84
2N	2.94E-01	5.75E-01	3.01E-01	5.22E-03	55.71	0.72
3N	1.68E-01	2.69E-01	2.17E-01	1.86E-02	10.08	0.84
Hem1	1.00E-02	1.40E-01	7.00E-02	1.00E-02	14.28	0.43

field, for example for $V_r = 350$ A/m, the sample 4B has $H_c = 31$ mT and the sample 5D has $H_c = 1.84$ mT.

Independently of the presence of samples suspected to have a texture (on the light of stability of the AMS principal directions, Martin-Hernandez et al. 2008), the absence of linearity at 300 A/m is observed. Only five out of thirty-three samples have shown a linear relationship with $R^2 > 0.98$ between the bulk susceptibility and the applied field for the field range of 2–450 A/m. We have documented in at least one sample a change in sign of the slope of the $k(H)$ relationship that has never been observed (Fig. 7). This behavior could be due to several effects: (i) some component of the total moment is actually approaching to saturation; (ii) there are obstacles to the

easy motion of walls. These hindrances can be either inclusions or residual microstress due to magnetostiction. Inclusions or microstress can explain the variations in the peaks width. Further work including TEM micropictures is needed to clear out which of the two hypotheses is valid.

We have also found a relationship between high values of the bulk susceptibility and low ranges of the Rayleigh region. This relationship is independent of the Fe content determined by mass spectrometry and/or X-ray diffraction.

Moreover, it can be seen in Fig. 6 that the direction of the AMS principal directions can vary with the field.

The degree of anisotropy cannot be defined as a single crystal property for hematite crystals because different values can be obtained depending on the intensity of the

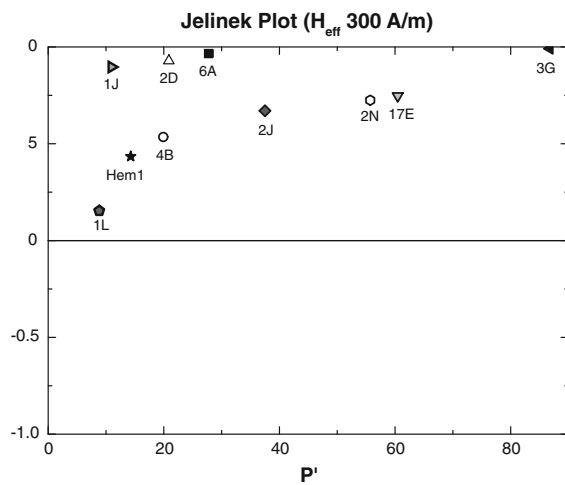


Fig. 3 Jelinek plot for samples 6A, 4B, 2D, 17E, 3G, 1J, 2J, 1L, 2N, and Hem1 at 300 A/m showing the shape parameter (T) as plotted against the corrected degree of anisotropy (P')

applied field due to the fact that the magnetic susceptibility is not linear with the applied field. The P' values lie on different areas of the Jelinek plot for different fields. The shape of the AMS ellipsoid is not stable with different applied fields either.

Since the lattice parameters are very close to each other (Table 2) and there are no significant differences in the amount of non-iron cations, we hypothesize that there is a physical coupling between the differences in X-ray peak properties (FWHM and intensity) and the Rayleigh region range.

Conclusions and outlook

If we define a Rayleigh region using the V_r parameter, we can observe that the range of the Rayleigh region is similar from one sample to another when these belong to the same crystal, except for J and G. The J crystal have one sample, for which the Rayleigh region extends up to 200 A/m (1J_b) and one sample whose Rayleigh region is limited to fields less than 50 A/m (2J_b). For A, E, N, and Hem1 crystals, the Rayleigh region is confined to weak fields less than 100 A/m, and for B and D, the Rayleigh region ranges up to 350 A/m for some samples (4B, 4B_b and 5D).

It has not been possible to fit the representation of susceptibility versus field strength to a polynomial or logarithmic function; we think that it might be reproduced by a more complex physical model.

The maximum and intermediate principal susceptibility directions vary in the basal plane, the minimum direction is subparallel to the crystallographic c -axis. These variations

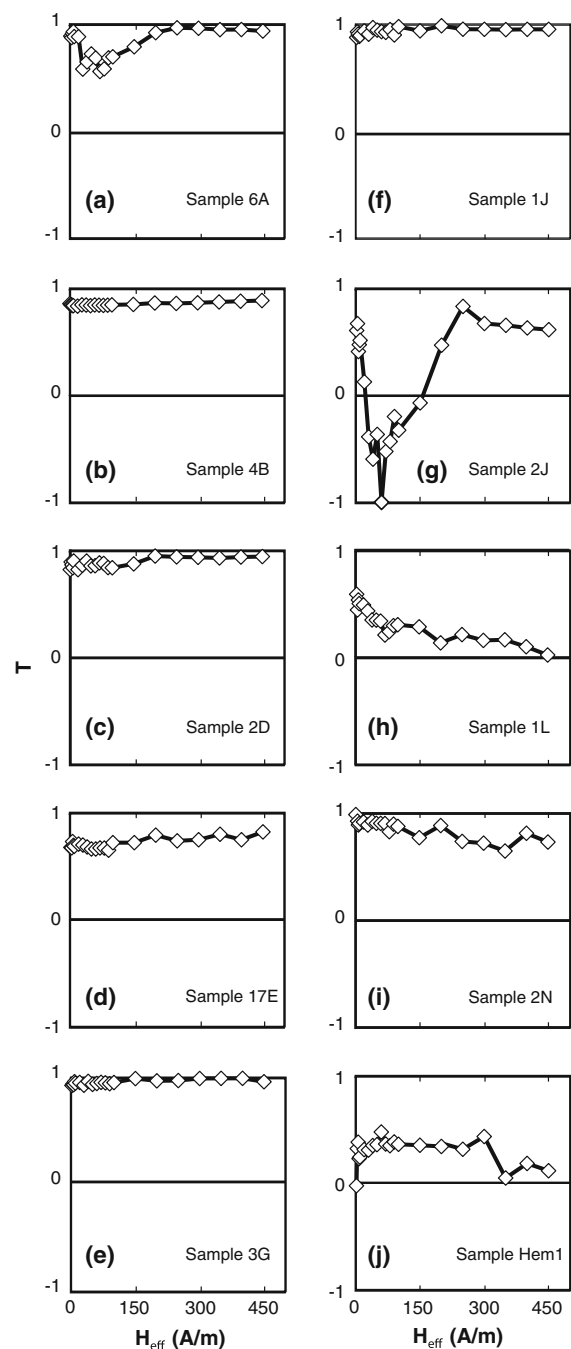


Fig. 4 Shape of the ellipsoid represented by the T shape parameter for samples 6A, 4B, 2D, 17E, 3G, 1J, 2J, 1L, 2N, and Hem1 with increasing field strength

are related to the change of direction of the initial susceptibility, but we have not been able to fit to a mathematical model. Some authors explain this variation in terms

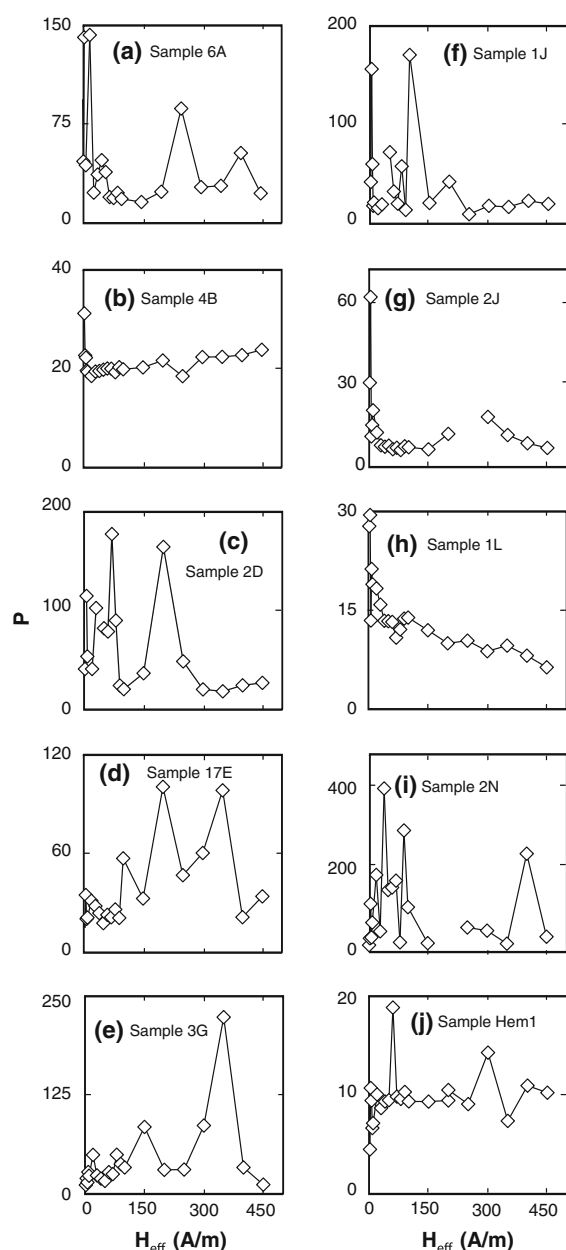


Fig. 5 Degree of anisotropy represented by the P' parameter for samples 6A, 4B, 2D, 17E, 3G, 1J, 2J, 1L, 2N, and Hem1 as a function of increasing field strength

of the formation of twinning within the crystal (Porath and Raleigh 1967; Sunagawa and Flanders 1965). In our case the scanning electron microscope analysis has not shown twinning in any of the samples.

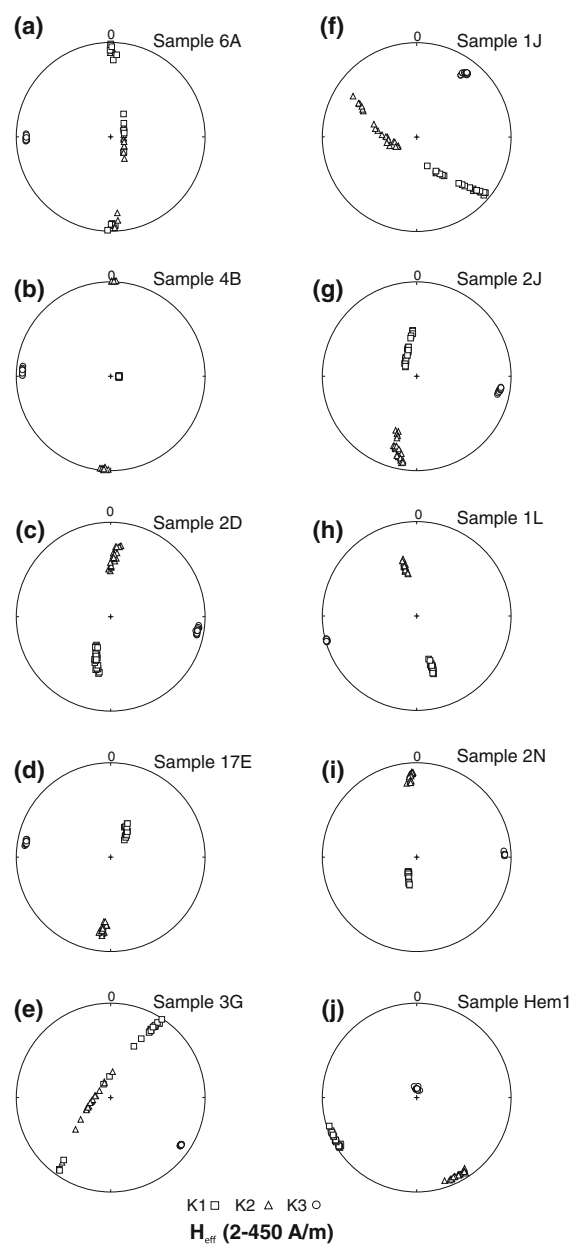


Fig. 6 The principal susceptibility axes with increasing applied fields, where *squares* represent maximum susceptibility direction, *triangles* represent intermediate susceptibility directions, and *circles* represent minimum susceptibility directions

We have not been able to determine a clear relationship between the behavior of the susceptibility and the magnetic parameters, which we have measured or calculated. Neither could we relate the susceptibility to the lattice parameters

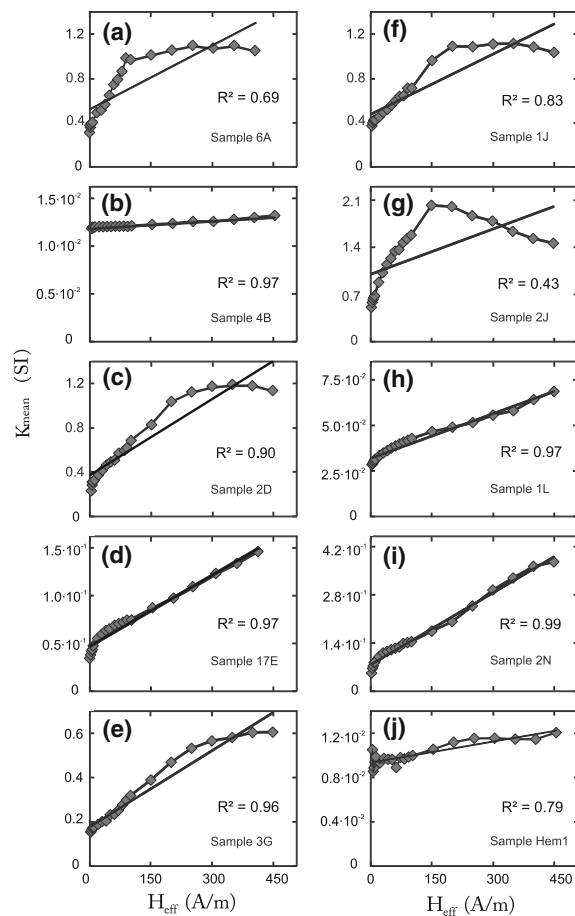


Fig. 7 Representation of the different behaviours of the bulk susceptibility with increasing field strength for the field range 2–450 A/m and linear fitting for this field range with the corresponding correlation coefficient

nor the amount of non-iron cations in the samples. However, it seems that there is a direct relationship between FWHM and the nonlinear behavior of the susceptibility. The difference in the width of the diffraction peaks can be due to the domains orientation or micro-strain (Borradaile and Alford 1987). In order to explore this possibility more deeply, it seems interesting to study the domain structures and to observe if the initial susceptibility depends on the domain orientations or movements of the Bloch walls with the applied field (Jiles 1991).

Acknowledgments We thank Dr. X. Arroyo from the Geological Center for Research Assistance (UCM) for accurate X-ray diffraction measurements and crystallite size determinations and Dr. M. Larrea from the Mass Spectrometry Center (UCM). Dr. M. Mattesini is acknowledged for fruitful suggestions about X-ray diffraction and

Table 5 Summary of the values of V_m , V_p , V_a , and V_r for all measured samples according to the definition proposed by Hrouda et al. (2006a)

Sample	V_m	V_p	V_a	V_r (80–450 A/m)	R^2
3A	273.84	273.84	255.18	90	0.9555
4A	257.33	254.86	206.03	100	0.9490
6A	255.14	239.89	304.36	10	0.6899
6A_b	269.81	260.17	214.34	10	0.7449
3B	273.17	273.17	255.63	200	0.9776
4B	14.82	14.82	13.66	350	0.9727
4B_b	16.50	16.50	10.46	350	0.7892
15B	22.39	22.33	11.75	150	0.7126
2D	421.34	398.23	298.80	200	0.8972
2D_b	405.92	397.28	316.01	250	0.9233
5D	423.47	423.47	368.99	350	0.9798
16D	402.17	362.05	381.78	300	0.9971
3E	625.03	227.15	564.96	80	0.9777
17E	321.70	321.70	412.83	90	0.9692
17E_b	427.87	427.87	364.06	90	0.9774
18E	414.20	414.20	280.24	80	0.9608
1G	299.38	368.55	280.51	150	0.9919
1G_b	235.28	299.37	229.51	80	0.9809
2G	239.41	248.42	224.31	150	0.9687
3G	276.00	293.10	255.11	80	0.9554
1J	180.19	178.88	149.20	100	0.8281
1J_b	194.77	214.34	173.56	200	0.8403
2J	247.97	186.45	129.63	80	0.4304
2J_b	164.90	97.16	81.93	50	0.3028
3J	350.14	382.25	309.11	150	0.9719
1L	136.53	140.71	126.55	100	0.9709
1L_b	98.17	107.18	97.15	150	0.9734
2L	237.33	261.48	213.62	100	0.9410
3L	63.43	62.94	46.59	200	0.9274
1N	537.13	622.66	424.55	80	0.9595
2N	465.43	612.35	387.77	90	0.9893
3N	169.25	195.96	167.78	100	0.9934
Hem 1	41.04	14.72	31.49	50	0.8661

Dr. O. Ozdemir for inspiring discussion. The manuscript has also benefit from the accurate revision by Dr. M. Jackson, one anonymous reviewer and Editors Prof. H. de Wall and Dr. M. Chadima. This work is supported by Project no. CGL2008-02203 from EU to SGS, and a Ramón y Cajal Contract from the Spanish Ministry of Science to FMH.

Appendix

See Table 6.

Table 6 Summary of some of the most commonly used low field susceptibility instruments available with the commercial name, range of available field, type of field, and manufacturing company

Instrument	Field (A/m)	Type of field	Company
KLY1	150	Effective	AGICO
KLY2	300	Effective	AGICO
KLY3	300	Effective	AGICO
KLY4	2–450	Effective	AGICO
MFK1	2–700	Effective	AGICO
SI2/2B	60	Peak	Sapphire
Lakeshore 7130	0.1–2,000	Peak	Sapphire
SI2 HF1	1–1,800	Peak	Sapphire
SI2 HF2	400–40,000	Peak	Sapphire
SI2 HF3	500–80,000	Peak	Sapphire
MS2/3	~200	Peak	Bartington Instruments
MPMS	0–1,600	Effective	Quantum Designs
Magnon VFSM	20–400		Magnon GmbH
“Roly-Poly” magnetic anisotropy bridge	8–800	Effective	Institute for Rock Magnetism (University of Minnesota)

References

- Anthony JW, Bideaux RA, Bladh KW, Nichols MC (1990) Handbook of mineralogy. Elements, sulfides, sulfosalts, I. Mineral Data Publishing, Tucson
- Borradaile GJ (1988) Magnetic susceptibility, petrofabrics, and strain: a review. *Tectonophysics* 156:1–20
- Borradaile GJ, Alford C (1987) Relationship between magnetic susceptibility and strain in laboratory experiments. *Tectonophysics* 133:121–135
- Borradaile GJ, Stupavsky M, Metsaranta DA (2008) Induced magnetization of magnetite-titanomagnetite in alternating fields ranging from 400 A/m to 80,000 A/m; low-field susceptibility (100–400 A/m) and beyond. *Pure Appl Geophys* 165:1411–1433
- Cullity BD (1972) Introduction to magnetic materials. Addison Wesley, New York
- de Wall H, Nano L (2004) The use of field dependence of magnetic susceptibility for monitoring variations in titanomagnetite composition—a case study on basanites from the Vogelsberg 1996 Drillhole, Germany. *Studia Geophysica et Geodaetica* 48(4):767–776
- de Wall H, Worm H-U (1993) Field dependence of magnetic anisotropy in pyrrhotite: effects of texture and grain shape. *Phys Earth Planet Interiors* 76:137–149
- Dunlop DJ, Özdemir Ö (1997) Rock magnetism: fundamentals and frontiers. Cambridge studies in magnetism. Cambridge University Press, Cambridge
- Guinier A (1994) X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies. Curies Dover Publications, Ontario
- Hrouda F (2002) Low-field variation of magnetic susceptibility and its effect on the anisotropy of magnetic susceptibility of rocks. *Geophys J Int* 150(3):715–723
- Hrouda F (2007) Anisotropy of magnetic susceptibility of rocks in the Rayleigh law region: modelling errors arising from linear fit to non-linear data. *Stud Geophys Geod* 51:423–438
- Hrouda F (2009a) Determination of field-independent and field-dependent components of anisotropy of susceptibility through standard AMS measurement in variable low fields I: theory. *Tectonophysics* 466:114–122
- Hrouda F (2009b) Determination of field-independent and field-dependent components of anisotropy of susceptibility through standard AMS measurement in variable low fields II: an example from the ultramafic body and host granulitic rocks at Bory in the Moldanubian Zone of Western Moravia, Czech Republic. *Tectonophysics* 466:123–134
- Hrouda F, Chlupacova M, Mrazova S (2006a) Low-field variation of magnetic susceptibility as a tool for magnetic mineralogy of rocks. *Phys Earth Planet Interiors* 154(3–4):323–336
- Hrouda F, Chlupacova M, Pokorný J (2006b) Low-field variation of magnetic susceptibility measured by the KLY-4S Kappabridge and KLY-4A magnetic susceptibility meter: accuracy and interpretational programme. *Studia geoph et geod* 50:283–298
- International Centre of diffraction data (ICDD) (1999) Powder diffraction file: data sets 1–49 plus 70–86. Release 1999, International Centre for Diffraction Data. Newton Square, 1999. CD ROM
- Jackson MJ, Moskowitz BM, Rosenbaum J, Kissel C (1998) Field-dependence of AC susceptibility in titanomagnetites. *Earth Planet Sci Lett* 157:129–139
- Jasonov PG, Nougaliyev DK, Burov BV, Heller F (1998) A modernized coercivity spectrometer. *Geologica Carpathica* 49:224–225
- Jelinek V (1981) Characterization of the magnetic fabric of rocks. *Tectonophysics* 79:T63–T67
- Jelinek V (1997) Measuring anisotropy of magnetic susceptibility on a slowly spinning specimen—basic theory, Unpublished, Agico print No. 10, Brno
- Jiles D (1991) Introduction to magnetism and magnetic materials. Chapman and Hall, London
- Kodama KP (1995) Magnetic fabrics. *Rev Geophys* 33 suppl (IUGG report)
- Kodama KP, Dekkers MJ (2004) Magnetic anisotropy as an aid to identifying CRM and DRM in red sedimentary rocks. *Studia Geophysica et Geodaetica* 48(4):747–766
- Martin-Hernandez F, Ferre EC (2007) Separation of paramagnetic and ferrimagnetic anisotropies: a review. *J Geophys Res* 112(B3). doi:10.1029/2006JB004340
- Martin-Hernandez F, Hirt AM (2004) A method for the separation of paramagnetic, ferrimagnetic and hematite magnetic subfabrics using high-field torque magnetometer. *Geophys J Int* 157(1):117–127
- Martin-Hernandez F, Dekkers MJ, Bominaar-Silkens IMA, Maan JC (2008) Magnetic anisotropy behaviour of pyrrhotite as determined by low- and high-field experiments. *Geophys J Int* 174(1):42–54

- Morrish AH (1965) The physical principles of magnetism. Wiley, New York
- Morrish AH (1994) Canted antiferromagnetism: hematite. World Scientific Publishing C. Pte. Ltd., Singapore
- Peters C, Dekkers MJ (2003) Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size. *Phys Chem Earth* 28(16–19):659–667
- Pokorny J, Suza P, Hrouda F (2004) Anisotropy of magnetic susceptibility of rocks measured in variable weak magnetic fields using the KLY-4S Kappabridge. In: Martín-Hernández F, Lüneburg C, Aubourg C, Jackson M (eds) Magnetic fabric: methods and applications. Special publications. Geological Society of London, London, pp 69–76
- Porath H, Chamalaun FH (1966) The magnetic anisotropy of hematite bearing rocks. *Pure Appl Geophys* 67:81–88
- Porath H, Raleigh CB (1967) An origin of the triaxial basal-plane anisotropy in hematite crystals. *J Appl Phys* 38:2401–2402
- Rochette P, Jackson M, Aubourg C (1992) Rock magnetism and the interpretation of anisotropy of magnetic susceptibility. *Rev Geophys* 30:209–226
- Sunagawa I, Flanders PJ (1965) Structural studies in hematite single crystals. *Phil Mag* 11:747–761
- Tarling DH, Hrouda F (1993) The magnetic anisotropy of rocks. Chapman & Hall, London
- Townsend T (1920) Magnetization and hysteresis in hematite crystals. *Phys Rev* 15(5):345–364
- Worm H-U (1991) Multidomain susceptibility and anomalously strong low field dependence of induced magnetization in pyrrhotite. *Phys Earth Planet Interiors* 69:112–118

4.2.3. Anisotropía magnética

4.2.3.1. Estudios previos

La anisotropía magnetocristalina es la anisotropía dominante en los cristales de hematites, por encima de la anisotropía de forma que se considera despreciable debido al bajo valor que tiene la imanación de saturación ($M_s = 0,4 \text{ Am}^2/\text{kg}$) (Dunlop y Özdemir, 2001). La anisotropía magnetostrictiva es también despreciable en cristales de hematites (Voskanyan et al., 1968; Dunlop y Özdemir, 2001), aunque sí que es relevante en polvo de grano fino (Stacey y Banerjee, 1974). El marcado plano basal, tiene como consecuencia una dirección de anisotropía negativa en el eje c que obliga a la imanación a yacer en el plano ($K = -10^3 \text{ Jm}^{-3}$) (Dunlop y Özdemir, 2001).

En minerales antiferromagnéticos con fuerte anisotropía magnetocristalina, esta anisotropía produce efectos adicionales:

- Giro del espín. Por debajo de la temperatura de Néel, el estado de mínima energía en un antiferromagnético es aquel en el que los espines se encuentran perpendiculares a la dirección del campo aplicado. Si aplicamos un campo magnético paralelo al plano de las subredes, donde los espines estarían paralelos al campo, para minimizar la energía los espines tenderán a girar perpendiculares a la dirección del campo. En muestras con una alta anisotropía magnetocristalina, este giro no es posible hasta que se supera la barrera energética que mantiene a los espines acoplados a la estructura cristalográfica (Coey, 2010).
- Metamagnetismo. Representa un cambio de estado magnético en el que un antiferromagnético pasa a ser ferromagnético debido a la aplicación de un campo magnético. El estado que comentamos en el punto anterior en el que el espín gira 90° grados para minimizar la energía del sistema, es un estado metaestable. Debido a la anisotropía y al aumento del campo externo, los espines que en un principio estaban antiparalelos, giran 90° sobre su eje y vuelven a girar para ponerse paralelos, estado ferromagnético. Este cambio magnético que ocurre con el aumento de campo a temperatura constante, no está relacionado con el cambio espontáneo de estado antiferromagnético-ferromagnético que ocurre en el calentamiento/enfriamiento a ciertas temperaturas críticas de algunos materiales y tierras raras (Coey, 2010).

La anisotropía magnetocristalina del hematites se puede expresar, en el rango de temperatura comprendido entre sus dos transiciones de fases ($T_M < T < T_N$), como la suma de tres contribuciones, cada una de las cuales con una constante de anisotropía distinta.

El término principal es la constante de anisotropía uniaxial a lo largo del eje c , que coloca a la imanación en el plano basal. K_{u1} tiene un valor aproximado de -10^3 J/m^3 y tiene su origen en la interacción dipolo-dipolo y en la anisotropía single-ion. Como veremos en la siguiente sección, la competición entre estas dos fuentes de anisotropía,

de signo opuesto y distinta dependencia con la temperatura, da lugar a la transición de Morin.

El plano basal también tiene una anisotropía adicional, cuyo origen y valor parece ser variable. Stacey y Banerjee (1974) presenta un término de anisotropía biaxial (K_{u_2}) relacionado con acumulación de estrés (Sunagawa y Flanders, 1965). Además, varios son ya los autores que han reportado una anisotropía triaxial (K_{u_3}) que se asume magneto-cristalina (Hunt et al., 1995). Las tres constantes varían en función de la composición química, la estructura del cristal, la temperatura y la presión, pero son independientes del tamaño de grano.

La constante de la anisotropía del plano basal ha sido medida por varios autores y por diversas técnicas: torque, resonancia, susceptibilidad (Flanders y Schuele, 1964a; Sunagawa y Flanders, 1965; Vlasov y Fedoseyeva, 1968; Porath y Raleigh, 1967; Banerjee, 1963). Las medidas indican que en algunas muestras la anisotropía que se observa en el plano es triaxial y en otras uniaxial, pero el origen de ambas y por qué la anisotropía varía de una muestra a otra no es conocido.

4.2.3.2. Resultados de la tesis

En este artículo se recogen las medidas de anisotropía en el plano basal de varios cristales de hematites. Los resultados muestran anisotropía uniaxial en algunos cristales y triaxial en otros. Para intentar relacionar el tipo de anisotropía con la variación de la susceptibilidad observada en el apartado anterior, las medidas han sido realizadas a bajo y alto campo y se ha completado el estudio con medidas de diagramas de FORC y curvas termomagnéticas en función de la magnetización. Además se ha establecido una expresión que relaciona la magnetización y la coercitividad de la muestra dependiendo del tipo de anisotropía.

Int J Earth Sci (Geol Rundsch) (2012) 101:637–647
DOI 10.1007/s00531-011-0665-z

ORIGINAL PAPER

Magnetic anisotropy of hematite natural crystals: high field experiments

Fatima Martin-Hernandez · Sara Guerrero-Suárez

Received: 13 August 2010 / Accepted: 9 April 2011 / Published online: 28 May 2011
© Springer-Verlag 2011

Abstract Hematite is one of the most important carriers of remanent magnetization in natural samples. Its strong magnetocrystalline anisotropy makes it difficult to determine one single value for the magnetic anisotropy constant and other magnetic properties. In particular, the anisotropy of hematite within its basal plane is controversial because an assumed triaxial anisotropy compatible with the crystallographic structure has not always been detected. This study presents a comparative analysis of rock magnetic properties, compositional analysis and determination of the magnetic anisotropy constant. Different models with anisotropy constant within the basal plane ranging from 0 to $13 \text{ (J m}^{-3}\text{)}$ are considered in the evaluation of the factors that control the presence or absence of a triaxial anisotropy. A linear relationship between saturation magnetization (M_s) and coercitivity (B_c) in measurements at increasing temperatures is observed in samples where anisotropy is either uniaxial or biaxial while those with significant triaxial anisotropies have a power-law relationship between M_s and B_c .

Keywords Hematite · Magnetic anisotropy · Anisotropy constant · Rock magnetism · Magnetic properties · High-field methods

Introduction

Hematite is an iron oxide ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), which crystallizes in the hexagonal or rhombohedral system. It is possible to recognize a well-defined basal plane (0001) and a perpendicular c direction that give rise to an antiferromagnetic behavior. However, due to a weak ferromagnetic moment associated with a canting effect constrained within the basal plane, this mineral has a great interest in paleomagnetism. There are numerous rock types where the stable paleomagnetic natural remanent magnetization (NRM) is carried by hematite including red beds or sandstones (Irving and Opdyke 1965; Collinson 1974). Hematite is also present in soils and sediments, and it has been considered as an indicator of reducing environments in lakes and soils (e.g., Evans and Heller 2003 and references therein). Its presence, however, is not restricted to the Earth and large hematite deposits have been detected on the surface of Mars (Bibring et al. 2007) and its association with iron hydroxide such as jarosite has indicated the presence of water on Mars (Klingelhofer et al. 2004; Morris et al. 1989). Hematite is also one of the most important candidates to carry the remanence of significant planetary magnetic anomalies on Mercury, the Moon or Mars (Kletetschka et al. 2000).

All physical properties of hematite, including magnetization, magnetic susceptibility, and magnetic anisotropy, are strongly influenced by its distinct anisotropic crystallography. A comprehensive summary of its main properties is given by Morrish (1994). In particular, the anisotropy within the basal plane has been under debate already for decades (Table 1). The presence of uniaxial or triaxial anisotropy within the basal plane is the key parameter to develop magnetization acquisition models to be further used in modeling thermoremanent magnetization (TRM),

F. Martin-Hernandez (✉) · S. Guerrero-Suárez
Departamento de Geofísica, Fac. CC. Físicas,
Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain
e-mail: fatima@fis.ucm.es

F. Martin-Hernandez
Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), Fac. CC. Físicas,
Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

micromagnetic simulations or models of acquisition of anisotropy of magnetic susceptibility (AMS). In particular, natural sediments with magnetic remanence carried by hematite are strongly affected by a shallowing effect of the fossil magnetization so-called inclination shallowing (Bazhenov et al. 1995). Methods using high-fields anisotropy have been lately developed in order to calculate the anisotropy of hematite only and correct this phenomenon (for a revision see Martin-Hernandez and Ferre 2007). Any trustable method that uses anisotropy of hematite should take into account the intrinsic anisotropy of hematite within the basal plane.

While some authors supposed a uniaxial anisotropy within the basal plane (Townsend 1920; Tasaki and Iida 1963), others observed the triaxial anisotropy within the basal plane (Bogdanov 1973; Banerjee 1963). The presence

of the triaxial anisotropy has been related with the presence of impurities like Sn (Sunagawa and Flanders 1965), structural features like twinning (Sunagawa and Flanders 1965; Porath and Raleigh 1967) or stress (Porath 1968; Morrish 1994 and references therein). Although the triaxial anisotropy constant is not easy to determine (Stacey and Banerjee 1974), it can be observed by other methods like magnetic resonance (Kumagai et al. 1955). Knowledge about the magnetic structure of hematite within the basal plane is crucial to develop accurate models of NRM acquisition, micromagnetic models, etc.

In the presented paper, a comparative study of the magnetic properties, composition, and magnetic anisotropy of six hematite natural crystals have been carried out in order to determine factors, which control the variation in the anisotropy constant.

Table 1 Summary of some magnetic anisotropy constant values reported in the literature determined by torque magnetometry

Sample name	K (J m ⁻³)	B (T)	Assumed anisotropy	References
G	2.5	0.04–0.1	Uniaxial	(1)
G	2.9	0.05–0.21	Uniaxial	
J	1.2	0.035–0.062	Uniaxial	
J	1.2	0.053–0.204	Uniaxial	(2)
1	5	1	Triaxial	
2	0.7	1	Triaxial	
3	3.6	1	Triaxial	
4	8.1	1	Triaxial	
5	6.4	1	Triaxial	
6	18.8	1	Triaxial	(3)
Ascension no 6	18.8	Not presented	Triaxial	
St. gottard no 4	8.1	Not presented	Triaxial	
Vesuvius no 7	0.9	Not presented	Triaxial	
Azores, 38	1.8	Not presented	Triaxial	
Ayumikotan A	5	Not presented	Triaxial	
US steel, no 2	0.7	Not presented	Triaxial	
Santa fe no 3	3.6	Not presented	Triaxial	
Sasazawa B	1.1	Not presented	Triaxial	
Sasazawa A	1.6	Not presented	Triaxial	
Saganosima^	0.5	Not presented	Triaxial	
Saganoshima 1	2.8	Not presented	Triaxial	(4)
Sasazawa 145	5.6	Not presented	Triaxial	
1	1.08	Not presented	Uniaxial	
2	1.76	Not presented	Uniaxial	
3	1.23	Not presented	Uniaxial	
4	0.662	Not presented	Uniaxial	(5)
5	1.51	Not presented	Uniaxial	
Elba	1.01	1.24	Triaxial	
1	6.37	1.17	Triaxial	
2	4.48	1.17	Triaxial	(6)
3	6.96	1.17	Triaxial	
4	6.61	1.17	Triaxial	

K is the anisotropy constant and B the maximum applied field of the experiment where the numbers refer to (1) Townsend (1920), (2) Flanders and Schuele (1964a), (3) Sunagawa and Flanders (1965), (4) Vlasov and Fedoseyeva (1968), (5) Porath and Raleigh (1967) and (6) Banerjee (1963)

Samples description and methodology

Six natural single crystals from two localities have been examined using several methods in order to evaluate the anisotropy constant within the basal plane (Table 2). The centimeter-sized samples were extracted from the surface of quartzite rocks from different localities (Table 2). Crystals have platy, almost hexagonal shape with a well-defined basal plane. One small chip of about 5 mm was taken from every crystal when they were large or another crystal from the same block when they were small. For magnetic characterization, hysteresis loops from room temperature up to 700°C, back field curves, initial susceptibility, and thermomagnetic curves were carried out on a Variable Force Translation Balance High-sensitivity Magnetometer at the Complutense University of Madrid (manufactured by Petersen Instrument). First Order Reversal Curve (FORC) diagrams were determined on a MicroMag™ Model 2900 (AGM) with the field parallel to the crystal basal plane to determine possible magnetic interaction within the anisotropy plane.

Additionally to the rock magnetic analyses, a very fine powder fraction was prepared by crushing the samples used in rock magnetic characterization to be analyzed by X-ray diffraction.

X-ray diffractograms were measured on a X'Pert MPD (Multi-Purpose Diffractometer manufactured by Philips) equipped with a Cu-X-ray source ($K_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$ and $K_{\alpha 2} = 1.54439 \text{ \AA}$) except for HEM1 that was measured on a Bruker D8 Advance equipped with a detector Sol-X. The

diffractograms have been analyzed with the X' Pert HighScore Plus software from PANalytical and the software EVA of Bruker for sample HEM1 that uses the Chung (1975) method.

Fe, Ti, Al, Mn, and Sn content have been determined by ICP-OES mass spectrometry analysis in an Optima 3200 Dual manufactured by Perkin Elmer Mass. The samples have been digested by acid solution with no interference from acid in the solution.

Low-field anisotropy of magnetic susceptibility (AMS) has been determined in all the crystals as a function of different field strength ranging from 2 to 450 A/m on a KLY-4S manufactured by AGICO (Pokorný et al. 2004). The bulk susceptibility has also been determined at 300 A/m as a function of orientation within the basal plane. The susceptibility has been measured at 10° interval within the basal plane.

Each crystal has been measured using a high-field torque magnetometer following the method outlined by Martín-Hernández and Hirt (2001). The samples were measured in three perpendicular planes, one of them always the basal plane. Ten fields ranging from 700 to 1,500 mT have been used ensuring saturation of ferromagnetic phases, if any, in order to analyze the anisotropy of hematite alone (Martín-Hernández and Hirt 2004). The frequency content has been analyzed by computing the Fast Fourier Transform by a developed subroutine programmed in Matlab® following the same procedure already described for magnetite (Martín-Hernández et al. 2006) and pyrrhotite crystals (Martín-Hernández et al. 2008). The anisotropy constant

Table 2 Sample location, hematite unit cell dimensions determined by X-ray diffraction, other mineral phases determined by X-ray diffraction, and main cations composition determined by mass spectrometry

	Locality	Hematite unit cell			Other phases	Fe (%)	Ti (%)	Al (μg/g)	Mn (μg/g)	Sn (μg/g)
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>						
HEM1	Elba Island, Italy	5.034200	5.034200	13.74600	SnO	65.8 ± 2.0	0.063 ± 0.002	2,220 ± 130	2,284 ± 140	1,200 ± 200
HMA	Minas Gerais, Brazil	5.038900	5.038900	13.77400		64.6 ± 1.9	1.83 ± 0.05	264 ± 16	124 ± 7	<10
HMB	Minas Gerais, Brazil	5.052400	5.052400	13.82300		64.9 ± 1.9	1.91 ± 0.06	477 ± 29	824 ± 49	<10
HMC	Minas Gerais, Brazil	5.080000	5.080000	13.90000	TiO ₂	59.2 ± 1.8	7.0 ± 0.2	242 ± 15	646 ± 39	63.8 ± 6.4
HMD	Minas Gerais, Brazil	5.015328	5.015328	13.70964	TiO ₂	61.3 ± 1.8	4.84 ± 0.15	585 ± 35	267 ± 16	<10
HME	Minas Gerais, Brazil	5.025062	5.025062	13.78021		63.9 ± 1.9	2.4 ± 0.07	717 ± 43	1,545 ± 93	<10

Values of Sn lower than 10 μg/g are below the detection limit of the instrument

within the basal plane will be a series expansion of the anisotropy energy per unit volume with the different terms that contribute to the anisotropy (O'Reilly 1984; Morrish 1965):

$$E_{\text{anis}} = E_0 + K_{u1} \sin^2 \theta + K_{u2} \sin^4 \theta + K_{u3} \sin^6 \theta + \dots \quad (1)$$

where K_{u1} is the crystallographic uniaxial term, K_{u2} is the biaxial term, K_{u3} is the triaxial term, etc.

The measured torque is therefore the derivate of Eq. 1 with respect to the orientation angle θ . Therefore, the experimented torque would be a function of the anisotropy constants and a series of trigonometric terms being the uniaxial constant related to the 2θ term, the biaxial anisotropy constant related to the 4θ term, and the triaxial anisotropy constant related to the 6θ term (Cullity 1972; Morrish 1965). Each anisotropy constant is determined from the amplitude of the corresponding Fourier coefficients as:

$$\begin{aligned} K_{u1} &= \frac{C_2}{2} \quad \text{where} \quad C_2 = \sqrt{a_2^2 + b_2^2} \\ K_{u2} &= \frac{C_4}{4} \quad \text{where} \quad C_4 = \sqrt{a_4^2 + b_4^2} \\ K_{u3} &= \frac{C_6}{6} \quad \text{where} \quad C_6 = \sqrt{a_6^2 + b_6^2} \end{aligned} \quad (2)$$

where a_i and b_i are the corresponding coefficients derived from the Fourier analysis of the torque signal.

The total anisotropy constant within the basal plane of the hematite crystals has been also determined from hysteresis loops. Assuming a strictly uniaxial structure within the basal plane of hematite, the first anisotropy constant can be estimated at fields above the saturation assuming the magnetization lies parallel to the applied field as (Cullity 1972; Morrish 1965):

$$K_{\text{hys}} = \frac{M_s B_c}{2} \quad (3)$$

where M_s is the saturation magnetization and B_c the magnetic coercivity. Although the anisotropy within the basal plane is supposed to be triaxial when the crystallographic structure of hematite is considered, this approximation has been used very often in order to estimate the anisotropy constant of hematite particles and crystals (Stacey and Banerjee 1974; Dunlop 1971).

The initial susceptibility, assuming also a minimum magnetic energy within the basal plane determined by the alignment between spontaneous magnetization and applied field, relates the anisotropy constant and spontaneous magnetization with the formula (Cullity 1972; Stacey and Banerjee 1974):

$$K_{\text{sus}} = \frac{M_s^2}{2\chi} \quad (4)$$

where χ is the initial susceptibility determined from the slope of the initial magnetization curve from an AF demagnetized state.

SEM images have been taken in a JEOJ-JSM 6400 Scanning Electron Microscope equipped with an EDX-Link Pentafet detector manufactured by Oxford Instruments. Both low magnification and high-resolution images have been documented and in addition, specific surveys to record crystallographic structures, twinning, or macroscopic inclusions.

Results

Compositional analysis

X-ray diffractograms of the studied samples show the presence of highly crystalline hematite with well-defined diffraction peaks (Fig. 1). The unit cell dimension of all the samples (Table 2) is between the reported values, being HMC the most similar to the tabulated values and the other five slightly smaller in unit cell dimension (Anthony et al. 1990).

While in most of the samples, additional mineral phases are below the detection limit, two of the samples (HMC and HMD) showed a prominent peak attributed to rutile, which was also visible at a macroscopic scale as long yellow fibers (Fig. 1b; Table 2). Sample HEM1 showed also evidences of Sn oxide in the form of romarchite (Fig. 1c; Table 2).

Mass spectrometry reveals variations in cation content. The total Fe content can be considered constant and variations are not significant. All samples contains small

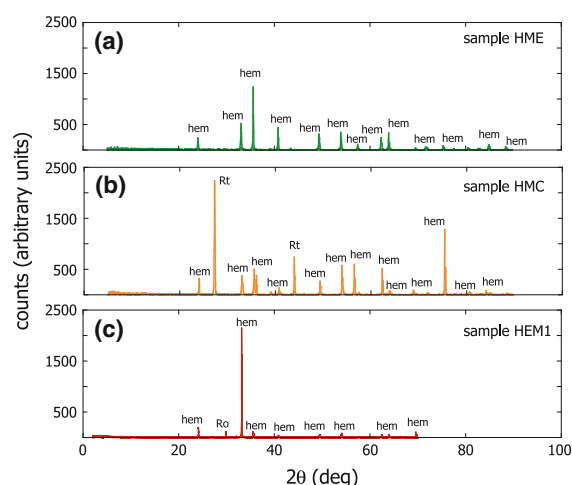


Fig. 1 X-ray diffraction pattern for three representative hematite crystals where the labels in the diffractograms identify the most prominent peaks, *hem* hematite, *Ro* romarchite (SnO), and *Rt* rutile (TiO₂). **a** Sample HME shows pure hematite, **b** sample HMC shows hematite and rutile, and **c** sample HEM1 shows a mixture of hematite and romarchite

amount of Ti, coinciding with the samples HMC and HMD were rutile has been determined by X-ray diffractograms (Table 2). Samples HMA, HMB, and HME have traces of Ti, and SEM images have shown small clusters of titanomagnetite inclusions. Al content is higher than average in sample HEM1. Mn content is the highest in HME and the second highest HEM1, in samples where Mn oxides have been observed at the SEM images. Sn content is very high in sample HEM1 where romarchite has been detected by X-ray diffraction and SEM images.

Rock magnetic characterization

Thermomagnetic curves allow the determination of the Néel temperature of hematite (Fig. 2a). Heating up and cooling down curves are reversible and almost coincident with a sharp inflexion point at temperatures that range from 680°C in sample HEM1 to 633°C in sample HME (Table 3). Theoretical values of the Néel temperature of hematite are all within this range being 680°C for pure hematite and lower values depending on cation substitution and/or crystallographic defects (Morrish 1994 and references therein). However, the compositional analysis does not show a significant variation of the Fe content, implying a substitution of cations within the lattice (Table 2).

Hysteresis loops are all very similar showing a closed loop that saturates at fields lower than 1,000 mT (Fig. 2b; Table 3). The shape of the loop is typical for hematite crystals with a sudden drop in the magnetization after reversing the applied field (Dunlop and Özdemir 1997; Townsend 1920).

All IRM acquisition curves show identical behavior with a sharp increase and saturation at about 300 mT (Fig. 2c). Back-field curves allow the determination of the coercivity of remanence B_{cr} . The obtained values range between 48 mT in sample HEM1 and 2 mT in sample HMD (Table 3).

The magnetization ratios (M_r/M_s) vary from 0.77 to 0.37. Values close to 0.75 are likely to have a strong triaxial anisotropy (for a theoretical development check Dunlop and Özdemir 1997; Özdemir and Dunlop 2006). Coercivity ratios (H_{cr}/H_c) vary between 1.1 and 1.6. The magnetization and coercivity ratios can be compiled in a Day plot (Fig. 3; Day et al. 1977). Values plot in a similar area to the compilation reported by Peters and Dekkers (2003), although the coercivity ratios are slightly smaller due to the extreme MD character of the single crystals.

To track possible variations in the interaction field of the samples, FORC diagrams were determined (Fig. 2d). The

Fig. 2 Summary of rock magnetic properties for crystal HEM1. **a** Thermomagnetic curve showing warming up and cooling down branches of the curve indicated by the arrows and the computed Néel temperature, **b** hysteresis loop with the applied field within the basal plane after subtraction of the susceptibility of the reversible part, **c** IRM acquisition curve and subsequent back field curve within the basal plane and **d** FORC diagram within the basal plane

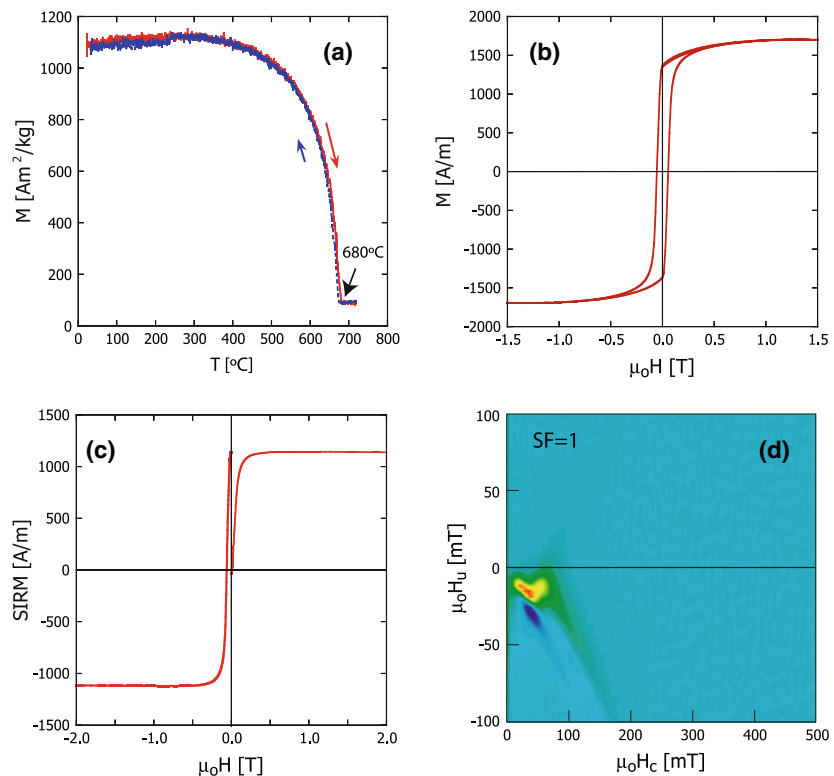


Table 3 Rock magnetic properties including Néel temperature (T_N), hysteresis-derived parameters

	T_N (°C)	M_{rs} (Am ² /Kg)	M_s (Am ² /Kg)	B_{cr} (mT)	B_c (mT)	M_{rs}/M_s	B_{cr}/B_c	K_{u1} (J m ⁻³)	K_{u2} (J m ⁻³)	K_{u3} (J m ⁻³)	K_{hys} (J m ⁻³)	K_{sus} (J m ⁻³)
HEM1	680	0.288	0.373	48.0	30.7	0.77	1.56	38	7	13	30	78
HMA	663	0.167	0.284	2.4	2.0	0.59	1.20	8	3	1	10	10
HMB	640	0.276	0.397	17.7	16.1	0.70	1.10	8	7	2	20	30
HMC	663	0.213	0.388	2.8	2.1	0.55	1.32	1	2	1	2	6
HMD	648	0.148	0.399	2.0	1.3	0.37	1.57	5	1	0	12	9
HME	633	0.178	0.382	2.9	1.8	0.46	1.60	16	1	2	18	19

M_{rs} is the saturation of remanence, M_s is the saturation magnetization, B_c is the magnetic coercivity, and B_{cr} is the coercivity of remanence from the back-field curve, and magnetic anisotropy constant computed using three different where K_{u1} , K_{u2} , and K_{u3} are uniaxial, biaxial, and triaxial anisotropy constants computed by means of the Fourier coefficients derived from torque magnetometry, K_{hys} is derived from magnetic hysteresis and K_{sus} using the initial susceptibility of the hysteresis loop

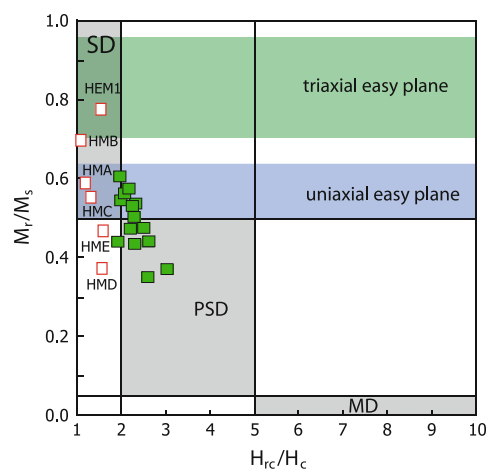


Fig. 3 Day plot summarizing the magnetization ratios (M_r/M_s) as a function of the coercivity ratios (H_r/H_c) (Day et al. 1977). Open squares represent the data of this study with measurements in direction of the basal plane of the hematite crystals. Full symbols the data compiled by Peters and Dekkers (2003) for hematite where the measurements have no preferred direction

coercivity shown in the diagrams is compatible with large crystals in MD state with a maximum value very close to the vertical axes (Pike et al. 1999, 2001). FORC diagrams on hematite fractions and aggregates have already been reported but they consisted on hematite-bearing natural samples or poorly crystalline synthetic samples (Roberts et al. 2006; Carvallo et al. 2006). The measured FORC diagrams in this work showed in the samples with higher coercivity a sharp asymmetry with respect to the horizontal axes. The maximum intensity of the FORC diagram is in the negative values of the H_u axes (Fig. 2d). This feature has not been reported before but a similar asymmetric behavior has been reported on FORC diagrams measured on pyrrhotite single crystals carried out within the basal plane (Martin-Hernandez et al. 2008). The strong

asymmetry of the contour lines is a possible diagnostic feature for strong interaction between magnetic grains or magnetic domains within the crystal lattice (Pike et al. 2001).

Magnetic hysteresis at increasing temperature

Flanders and Schuele (1964b) determined the relationship between the coercivity measured from torque magnetometry and magnetization as a function of temperature, finding a correlation of $H_c(T) \sim M_s(T)^p$, with an empirical value of the coefficient $p = 3$. A similar experiment carried out by Özdemir (2008) with coercivity and magnetization determined from hysteresis loops finding an exponent $p = 1.8$. A re-evaluation of the data presented by Özdemir (2008) has given a value of $p = 6.45$ (Table 4).

The same experiment has been carried out in the collection of samples presented in this work fitting the values of B_c and M_s using the empirical function proposed by Flanders and Schuele (1964a) by the least square method

Table 4 Parameters of the phenomenological model that correlates M_s and B_c using the formula $M_s = A + B(B_c)^p$ as proposed by Flanders and Schuele (1964b)

	A	B	p	rmse
Flanders and Schuele (1964b)			3	
Özdemir (2008)	1.75	3,004.84	6.45	0.24377
HEM1	14.26	14,158.83	5.76	1.05401
HMA	6.82	13.20	1.00	0.18556
HMB	20.69	15.38	1.00	2.96606
HMC	12.56	15.22	1.97	0.13966
HMD	12.88	0.87	1.00	0.25883
HME	12.32	3.94	1.00	0.24420

The error of the model with respect to the data is given by the rmse (root mean square error)

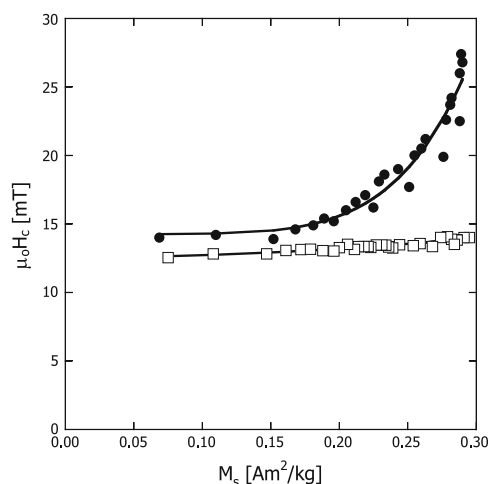


Fig. 4 Coercivity as a function of saturation magnetization for the two typical behaviors. *Open squares* correspond to sample HMB and *full circles* to sample HEM1. The *full line* correspond to best exponential function fitted by least squares according to the phenomenological model proposed by Flanders and Schuele (1964b)

(Fig. 4). Samples HEM1 and HMC showed values of M_s and B_c that correlate with an exponent $p \neq 1$ and samples HMB, HMD, and HME had an exponent $p = 1$ (Table 4).

Anisotropy within the basal plane: low-field susceptibility bridge and high-field torque magnetometry

The anisotropy of hematite basal plane is very hard to detect by low-field methods due to the low values of the bulk magnetic susceptibility of hematite with respect to the sensitivity of most commercial instruments (see discussion in the companion paper Guerrero-Suárez and Martín-Hernández, this issue). It has been found that the maximum susceptibility depends on the remanent moment contained within the basal plane (Schmidt and Fuller 1970). Other attempts to measure the low-field anisotropy within the basal plane were not conclusive because the unexpected uniaxial anisotropy was not related to any crystallographic or magnetic property (Hrouda 2002). The low-field anisotropy of the studied six crystals has been measured within

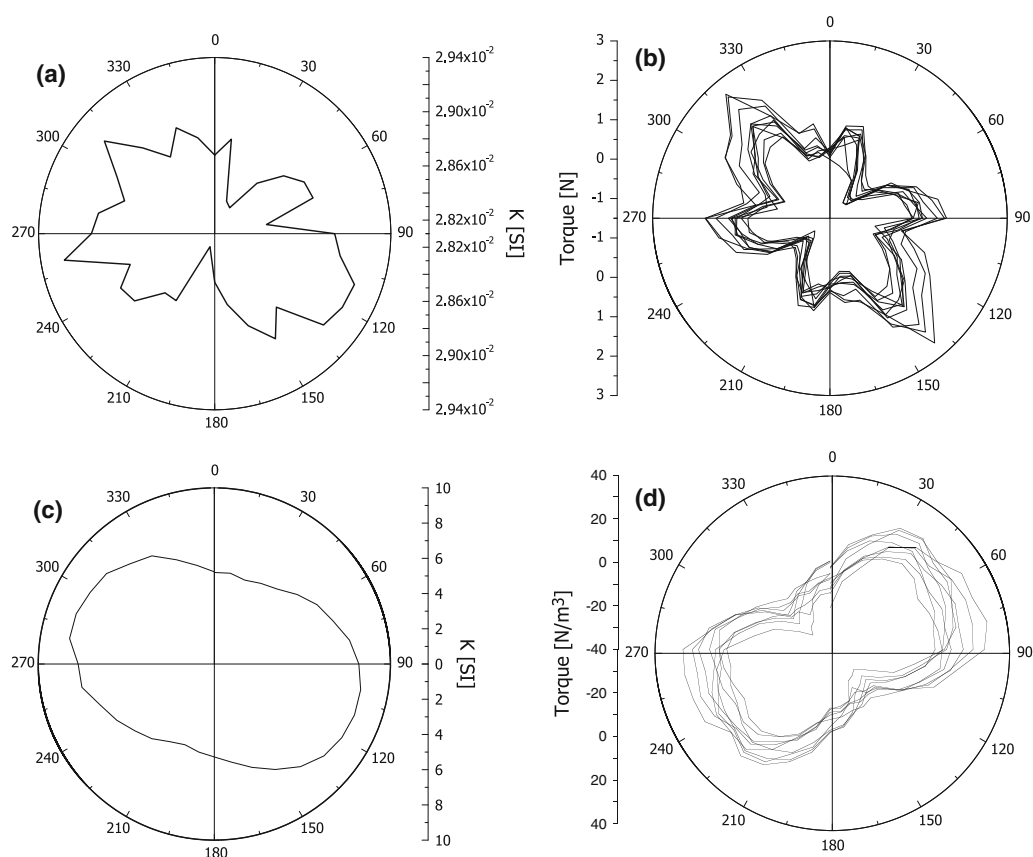


Fig. 5 Magnetic anisotropy of hematite crystals within the basal plane for sample HEM1 (**a, b**) and HME (**c, d**). **a** and **c** low-field susceptibility measured at 300 A/m, and **b** and **d** show torque measurements as a function of the orientation angle at ten different fields from 0.8 to 1.5 T

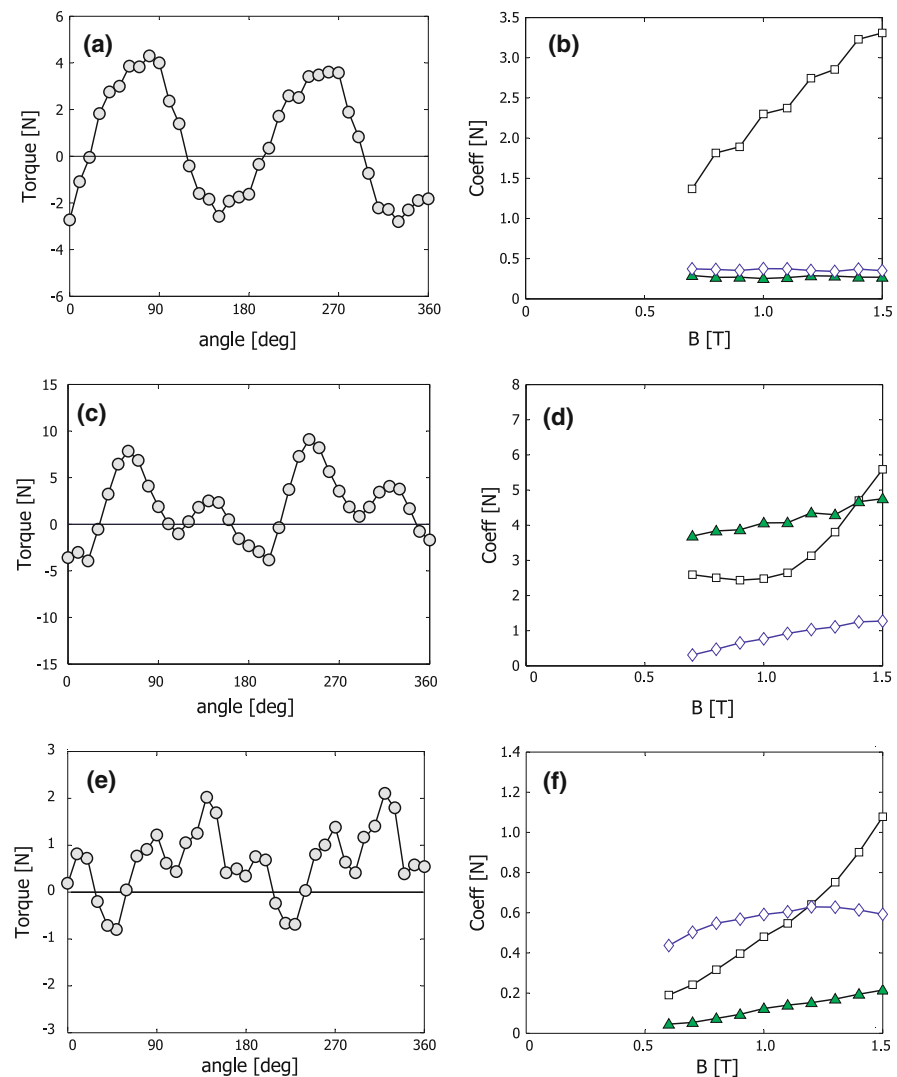
the basal plane. Two behaviors have been observed. Sample HEM1 displays six lobulae corresponding to a dominant triaxial anisotropy (Fig. 5a) and sample HMC displays four lobulae and an overlapping term characterized by six lobulae. Samples HMA, HMB, HMD, and HME had a magnetic susceptibility dominated by a uniaxial behavior with one direction of maximum susceptibility and a perpendicular direction of minimum susceptibility (Fig. 5c). Sample HMB also showed a biaxial term overlapping the uniaxial term.

The magnetocrystalline anisotropy in the hematite natural crystals was determined with a high-field torque magnetometer by evaluating the magnetic torque as function of angle in various applied magnetic fields (Bergmüller et al. 1994). Specific measurements within the basal plane

show the same feature as the results from low-field susceptibility. Samples HEM1 and HMC had a magnetic torque dominated by a 6θ term, consequence of a triaxial anisotropy with six maxima (Fig. 5b). Samples HMA, HMB, HMD, and HME had a magnetic torque dominated by uniaxial anisotropy (Fig. 5d). In all the samples, a 2θ term can be always observed, but it is not possible to distinguish between a misorientation of the basal plane or a uniaxial term overlapping the triaxial term.

Further analysis of the Fourier content of the three behaviors of hematite basal plane reveals that samples HMA, HMD, and HME displayed a magnetic torque dominated by an uniaxial anisotropy (Fig. 6a, b) where the signal is mainly carried by the 2θ term. Sample HMB is a mixture of uniaxial, biaxial, and triaxial anisotropy

Fig. 6 Torque measured as a function of the measurement angle for the maximum applied field (1.5 T) (a, c, e) and corresponding Fourier analysis as a function of applied field is represented by open squares, the 2θ -term; open diamonds, the 4θ -term; and triangles, the 6θ -term. a and b corresponds to sample HME, c and d corresponds to sample HMC, and e and f corresponds to sample HEM1



(Fig. 6c, d). The HEM1 and HMC signals are carried by the 6θ term (Fig. 6e, f).

Discussion

Rock magnetic properties show differences in the magneto-crystallographic structure and have been summarized in the Day plot (Fig. 3). The composition is crystallographically homogeneous as revealed by X-ray diffractograms, with no significant differences in the unit cell dimension of the hematite crystals. Only minor crystallographic phases attributed to either microscopic crystals of SnO observed on the surface by SEM or secondary rutile have been identified (Fig. 1).

Mass spectrometry reveals cation substitutions (Table 2) that seem to have a slight effect on the Néel temperature (Table 3) but no direct correlation has been found with other properties (Tables 2, 3).

FORC diagrams display a typical MD feature (Pike et al. 2001). However, the maximum intensity value of the diagram does not lie in the horizontal axes but is located in the lower part of the graph, a feature already been observed in other antiferromagnetic minerals like pyrrhotite (Martin-Hernandez et al. 2008). Two possible interpretations for these observations are: (i) strong interaction of the magnetic domains within the crystal lattice and (ii) lack of perfect alignment between the applied field and the magnetization in canted ferromagnetic materials.

The magnetic anisotropy constant of hematite within the basal plane has been determined from the analysis of the coefficients of the Fourier transform of the torque signal as a function of different applied field (Fig. 6). A summary of the anisotropy constants are given in Table 4 based on Eq. 2. For comparison, also the anisotropy constant assuming only uniaxial anisotropy can be determined by hysteresis-derived parameters according to Eq. 3 and initial susceptibility according to Eq. 4. Sample HEM1 has a significant triaxial anisotropy and there is a good correlation between the uniaxial term (also present) and the anisotropy determined from hysteresis and initial susceptibility. The anisotropy constant from sample HME has a main uniaxial term that is consistent using the three proposed methods.

By assuming the theoretical curve between saturation magnetization and coercivity, only two samples showed an exponent different than one. Those samples also presented a significant 6θ term in the torque curve and therefore an important contribution of the triaxial anisotropy to the magnetic properties of the crystal. The magnetoelastic constant of hematite as a function of temperature is not well known (Morrish 1994). However, measurements at room temperature indicate that the values of magnetostriction in

deformation experiments within the basal plane indicate low values of the magnetostriction constant and variations of the coercivity of only 10% of the original value (Porath 1968). If variations in the coercivity are not attributed to magnetostriction, then the origin must be magnetoelastic as well as variations in the anisotropy constant origin (Özdemir 2008; Morrish 1994; Bogdanov 1973).

Earlier work has attributed the triaxial anisotropy of hematite to twinning (Porath and Raleigh 1967; Sunagawa and Flanders 1965). However, SEM images in the crystals measured in this study do not show evidences of twinning; therefore, the origin of uniaxial anisotropy in most of the samples has lattice origin.

Conclusions

All studied samples have all very low values of the coercivity and coercivity of remanence, compatible with MD state of large single crystals confirmed by FORC diagrams with low coercivity and a maximum intensity value close to the vertical axes.

A feature of the FORC diagrams not reported so far has been documented in this study. The maximum value of the diagram is shifted to the lower part of the graph.

The anisotropy constant within the basal plane has been determined by torque magnetometry.

1. Samples with high M_r/M_s ratio in the range 0.75–0.955 (Ozdemir and Dunlop 2006) display a significant 6θ term compatible with a triaxial anisotropy. Computed values range between 0 and 13 J m^{-3} . The new values are still within the range of already reported data (Table 1).
2. Samples which displayed a uniaxial anisotropy as evidenced by torque magnetometry showed an estimation of the anisotropy constant within the basal plane that is very similar using torque magnetometry, hysteresis, or initial susceptibility from magnetization curves.

The theoretical relationship between saturation magnetization and coercivity at increasing temperatures show a power-law dependence with an exponent larger than one for samples where the torque showed a triaxial anisotropy. This suggests that the origin of the differences in coercivity and therefore anisotropy within the basal plane might be related to the magnetoelastic properties of the crystals.

Acknowledgments Ann Hirt and Bjarne S.G. Almquist are deeply acknowledged for careful measurements of the torque magnetometry. Sample HEM1 was provided by the Utrecht University Museum. The paper has benefit from the help by the X-ray Center and Dr. Mayte Larrea from the Research Assistance Spectrometry Center from the UCM. The manuscript has benefited from accurate revision by editors

Dr. M. Chadima and Prof. H. de Wall and one anonymous reviewer. This work has been supported by a “Ramón y Cajal” research project to FMH and project CGL2008-02203 from EU to SGS.

References

- Anthony JW, Bideaux RA, Bladh KW, Nichols MC (1990) Handbook of mineralogy. Elements, sulfides, sulfosalts, vol 1. Mineral Data Publishing, Tucson
- Banerjee SK (1963) An attempt to observe the basal plane anisotropy of hematite. *Philos Mag* 8(96):2119–2120
- Bazhenov ML, Klishevich VL, Tseltmovich VA (1995) Paleomagnetism of permian red beds from South Kazakhstan—Drm inclination error or Crm shallowed directions. *Geophys J Int* 120(2):445–452
- Bergmüller F, Bärlocher C, Geyer B, Grieder M, Heller F, Zweifel P (1994) A torque magnetometer for measurements of the high-field anisotropy of rocks and crystals. *Meas Sci Technol* 5:1466–1470
- Bibring JP, Arvidson RE, Gendrin A, Gondet B, Langevin Y, Le Mouelic S, Mangold N, Morris RV, Mustard JF, Poulet F, Quantin C, Sotin C (2007) Coupled ferric oxides and sulfates on the Martian surface. *Science* 317(5842):1206–1210. doi: [10.1126/science.1144174](https://doi.org/10.1126/science.1144174)
- Bogdanov AA (1973) Magnetic anisotropy in basal plane hematite. *Soviet Phys-Solid State* 14(11):2845–2848
- Carvallo C, Muxworthy AR, Dunlop DJ (2006) First-order reversal curve (FORC) diagrams of magnetic mixtures: Micromagnetic models and measurements. *Phys Earth Planet Interiors* 154(3–4): 308–322
- Chung FH (1975) Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. *J Appl Cryst* 8:17–19
- Collinson DW (1974) The role of pigment and specularite in the remanent magnetism of red sandstones. *Geophys J R Astron Soc* 38:253–264
- Cullity BD (1972) Introduction to magnetic materials. Addison-Wesley, Reading
- Day R, Fuller M, Schmidt VA (1977) Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence. *Phys Earth Planet Interiors* 13:260–266
- Dunlop DJ (1971) Magnetic properties of fine-particle hematite. *Ann Géophys* 27:269–293
- Dunlop DJ, Özdemir Ö (1997) Rock magnetism. Cambridge University Press, Cambridge
- Evans ME, Heller F (2003) Environmental magnetism: principles and applications of enviromagnetics, vol 86. International Geophysics Series. Accademic Press, London
- Flanders PJ, Schuele WJ (1964a) Anisotropy in the basal plane of hematite single crystals. *Phil Mag* 8:485–490
- Flanders PJ, Schuele WJ (1964b) Temperature-dependent magnetic properties of hematite single crystals. In: Proceedings of the international conference on magnetism, Nottingham, UK, pp 594–596
- Hrouda F (2002) Low-field variation of magnetic susceptibility and its effect on the anisotropy of magnetic susceptibility of rocks. *Geophys J Int* 150(3):715–723
- Irving E, Opdyke ND (1965) The paleomagnetism of the Broomburg red beds and its possible application to the tectonic history of the Appalachians. *Geophys J R Astron Soc* 9:153–167
- Kletetschka G, Wasilewski PJ, Taylor PT (2000) Hematite vs. magnetite as the signature for planetary magnetic anomalies? *Phys Earth Planet Interiors* 119(3–4):259–267
- Klingelhofer G, Morris RV, Bernhardt B, Schroder C, Rodionov DS, de Souza PA, Yen A, Gellert R, Evlanov EN, Zubkov B, Foh J, Bonnes U, Kankleit E, Gutlich P, Ming DW, Renz F, Wdowiak T, Squyres SW, Arvidson RE (2004) Jarosite and hematite at Meridiani planum from opportunity’s Mossbauer spectrometer. *Science* 306(5702):1740–1745
- Kumagai H, Abe H, Ono K, Hayashi I, Shimada J, Iwanaga K (1955) Frequency dependence of magnetic resonance in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Phys Rev* 99(4):1116–1118
- Martin-Hernandez F, Ferre EC (2007) Separation of paramagnetic and ferrimagnetic anisotropies: a review. *J Geophys Res* 112 (B3):doi:[10.1029/2006JB004340](https://doi.org/10.1029/2006JB004340)
- Martin-Hernandez F, Hirt AM (2001) Separation of ferrimagnetic and paramagnetic anisotropies using a high-field torsion magnetometer. *Tectonophysics* 337:209–221
- Martin-Hernandez F, Hirt AM (2004) A method for the separation of paramagnetic, ferrimagnetic and hematite magnetic subfabrics using high-field torque magnetometer. *Geophys J Int* 157(1): 117–127
- Martin-Hernandez F, Bominaar-Silkens IM, Dekkers MJ, Maan JK (2006) High-field cantilever magnetometry as a tool for the determination of the magnetocrystalline anisotropy of single crystals. *Tectonophysics* 418(1–2):21–30
- Martin-Hernandez F, Dekkers MJ, Bominaar-Silkens IMA, Maan JC (2008) Magnetic anisotropy behaviour of pyrrhotite as determined by low- and high-field experiments. *Geophys J Int* 174(1):42–54. doi:[10.1111/j.1365-246X.2008.03793.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2008.03793.x)
- Morris RV, Agresti DG, Lauer HV Jr, Newcomb JA, Shelfer TD, Murali AV (1989) Evidence for pigmentary hematite on Mars based on optical, magnetic, and Mössbauer studies of superparamagnetic (nanocrystalline) hematite. *J Geophys Res B Solid Earth* 94:2760–2778
- Morrish AH (1965) The physical principles of magnetism. John Wiley, New York
- Morrish AH (1994) Canted antiferromagnetism: hematite. World Scientific Publishing C. Pte Ltd, Singapore
- O’Reilly W (1984) Rock and mineral magnetism. Blackie, Glasgow
- Özdemir Ö (2008) Hysteresis and coercivity of multidomain hematite. *EOS Trans AGU* 89(53) (Fall Meeting Suppl. GP31A-0786)
- Özdemir O, Dunlop A (2006) Magnetic memory and coupling between spin-canted and defect magnetism in hematite. *J Geophys Res-Solid Earth* 111. doi:[10.1029/2006JB004555](https://doi.org/10.1029/2006JB004555)
- Peters C, Dekkers MJ (2003) Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size. *Phys Chem Earth* 28(16–19):659–667
- Pike CR, Roberts AP, Verosub KL (1999) Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves. *J Appl Phys* 85(2):6660–6667
- Pike CR, Roberts AP, Dekkers MJ, Verosub KL (2001) An investigation of multi-domain hysteresis mechanisms using FORC diagrams. *Phys Earth Planet Interiors* 126(1–2):11–25
- Pokorny J, Suza P, Hrouda F (2004) Anisotropy of magnetic susceptibility of rocks measured in variable weak magnetic fields using the KLY-4S Kappabridge. In: Martín-Hernández F, Lüneburg C, Aubourg C, Jackson M (eds) Magnetic fabric: methods and applications, vol 238. Geological Society of London, London, pp 69–76 Special Publications
- Porath H (1968) Stress induced magnetic anisotropy in natural single crystals of hematite. *Philos Mag* 17(147):603
- Porath H, Raleigh CB (1967) An origin of the triaxial basal-plane anisotropy in hematite crystals. *J Appl Phys* 38:2401–2402
- Roberts AP, Liu QS, Rowan CJ, Chang L, Carvallo C, Torrent J, Horng CS (2006) Characterization of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), greigite (Fe_3S_4), and pyrrhotite (Fe_7S_8) using first-order reversal curve diagrams. *J Geophys Res-Solid Earth* 111(B12), art no. B12535

- Schmidt VA, Fuller MD (1970) Low-field susceptibility anisotropy in the basal plane of hematite (α -Fe₂O₃) and its dependence on the remanent moment. *J Appl Phys* 41(3):994–995
- Stacey FD, Banerjee SK (1974) *The physical principles of rock magnetism*. Elsevier, Amsterdam
- Sunagawa I, Flanders PJ (1965) Structural studies in hematite single crystals. *Phil Mag* 11:747–761
- Tasaki A, Iida S (1963) Magnetic properties of synthetic single crystal of α -Fe₂O₃. *J Phys Soc Jpn* 18(8):1148–1154
- Townsend T (1920) Magnetization and hysteresis in hematite crystals. *Phys Rev* 15(5):345–364
- Vlasov AY, Fedoseyeva NV (1968) The temperature dependence of the constant of crystallographic magnetic anisotropy of hematite. *Izv. Earth Phys* 5:108–111

4.2.4. Transición de Morin

4.2.4.1. Estudios previos

La temperatura a la que ocurre la transición de Morin, T_m , es un punto isotrópico en el que no hay un cambio cristalográfico como ocurre en la magnetita, pero sí un cambio de signo de la constante de anisotropía magnetocristalina K_{u_1} . Dicha constante pasa de un valor negativo por encima de T_m , en el que la interacción dipolo-dipolo es el factor dominante, a un valor positivo por debajo de esta transición cuando el dominante es la anisotropía single-ion (Morrish, 1994). El resultado de la competición entre estas dos fuentes de anisotropía magnetocristalina es un proceso de reorientación del acoplamiento antiferromagnético de los espines de las distintas subredes. Es decir, en este punto se produce un cambio en la dirección de fácil imanación porque los espines que a temperatura ambiente se encuentran casi paralelos al plano basal, giran para estar completamente paralelos al eje c por debajo de la temperatura de Morin (Shull et al., 1951; Moriya, 1960; Dzyaloshinsky, 1958).

Un acoplamiento antiparalelo perfecto entorno al eje c supone, por razones de simetría magnética, la pérdida del momento magnético debido al antiferromagnetismo imperfecto. En muestras puras de hematites, esto supone un cambio irreversible en la configuración de los dominios, lo que se traduce en cambios bruscos de propiedades como la susceptibilidad (Morin, 1950), la magnetización de saturación (Flanders y Remeika, 1965) o la remanencia (Haigh, 1957; Ozima et al., 1964). Lo que propicia que la transición de Morin sea una de las características más reconocible del hematites, convirtiéndose en una de las pruebas más fiables de identificación de dicho mineral (Morin, 1950; Dunlop y Özdemir, 2001).

En muestras que además poseen un ferromagnetismo parásito, este no desaparece con los calentamientos/enfriamientos a lo largo de la transición de Morin. En algunos estudios, señalan a este momento como el causante por el cual, al recalentar una muestra por encima de la T_m a campo cero, la remanencia debida al antiferromagnetismo imperfecto recupera la dirección original y parte de su intensidad (Haigh, 1957; Dunlop y Özdemir, 2001).

El problema de la transición de Morin es que puede ser fácilmente inhibida a causa de vacantes, inclusiones, tamaño de grano, cristalinidad, morfología, cantidad de agua...(Morrish, 1994).

La transición de Morin se caracteriza por una pérdida del momento magnético, lo que se traduce en un descenso brusco en las curvas de remanencia en función de la temperatura, pero también se observan cambios en la susceptibilidad a bajo y alto campo. La componente de la susceptibilidad a bajo campo paralela al eje c , decrece bruscamente de un valor casi uniforme de $25 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ a $1 - 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ (Morrish, 1994). La variación en la componente paralela al plano basal es muy inferior a la del plano c , pero a diferencia de esta, muestra un máximo a la T_m (Morrish, 1994). En cuanto a la susceptibilidad a alto campo, esta propiedad se vuelve isotrópica en el enfriamiento por debajo de T_m (Morrish, 1994).

4.2.4.2. Resultados de la tesis

Los resultados obtenidos en las dos secciones anteriores, sugerían que una de las causas de los comportamientos anómalos de la susceptibilidad y la anisotropía podía ser la estructura de dominios y la relación entre los comportamientos ferromagnetismo parásito y antiferromagnetismo imperfecto. Para intentar establecer las posibles relaciones entre estos fenómenos, realizamos un estudio de las propiedades físicas: susceptibilidad, magnetización de saturación y remanencia, a lo largo de la transición de Morin. Los resultados indican que la variación de la susceptibilidad con el campo aplicado está controlada por los desplazamientos de las paredes de dominio. Además se ha observado que en la mayoría de las muestras el momento magnético no desaparece a la T_m sino que aumenta, aumentando también el ratio de magnetización de las muestras. Estos resultados han sido recogidos en el siguiente artículo.

submitted to *Geophys. J. Int.*

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature

S. Guerrero Suarez¹, F. Martín-Hernández¹² *

¹*Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I,
Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid,*

²*Instituto de Geociencias (UCM, CSIC),
Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain*

SUMMARY

This study reports and surveys the behaviour of remanent and induced magnetization of hematite natural crystals at low temperature. Several works have reported that this mineral has non-linear initial susceptibility at room temperature, like pyrrhotite or titanomagnetite. But there is no explanation for this phenomenon yet. This study sets out to determine which physical property (grain size, cations, domain walls) controls the initial susceptibility by employing a variety of techniques on eight hematite natural crystals. The performed measurements were: initial susceptibility (300 K), microprobe analysis, ZFC-FC curves, AC-susceptibility in a 5 – 300 K temperature range, minor loops (77 K), hysteresis loops and SIRM and backfield curves at 77 K and 300 K. The remanence measurements indicate that magnetization is higher at 77 K than at 300 K for most samples. And the minor loops show that the non-linearity of initial susceptibility is closely related to Barkhausen jumps. Because initial magnetic susceptibility is controlled by domain structure, prevents it to be used to separate magnetic subfabrics mathematically.

2 *S. Guerrero-Suarez*

Key words: Initial susceptibility, Hematite natural crystal, ZFC-FC, AC susceptibility, minor loops, magnetic domains.

1 INTRODUCTION

The theory of Anisotropy of Magnetic Susceptibility (AMS) assumes a linear relationship between magnetization and applied field, that is, the initial susceptibility is field-independent (Tarling & Hrouda 1993). This theory is valid for diamagnetic minerals, because their susceptibility is constant for whole range of applied fields, and for paramagnetic minerals, except at very high fields ~ 100 T. However, the ferromagnetic susceptibility varies as a function of temperature and strength of applied field, although, the assumption that the magnetization versus applied field is linear is generally acceptable for fields smaller than 1 mT Tarling & Hrouda (1993). But there are certain minerals which display a higher order field-dependence of the susceptibility at fields smaller than 1 mT. For example, pyrrhotite, whose field variation of susceptibility is controlled by grain size (Worm 1991; Worm et al. 1993; de Wall & Worm 1993; Martín-Hernández et al. 2008). Or titanomagnetite, whose variation of susceptibility is controlled by their Ti content (Jackson et al. 1998). These variations of the susceptibility with field strength have been modelled mathematically (Hrouda et al. 2006) giving rise to a useful tool to compute separation of magnetic subfabrics (Hrouda 2009; Hrouda & Ježek 2014), identification of magnetic phases (Hrouda et al. 2006; Pokorný et al. 2006) and compositional analysis (Hrouda & Ježek 2014). This methodology is precise in magnetite-titanomagnetite-bearing, but fails in hematite-bearing rocks because the behaviour of initial susceptibility changes from one specimen to another (Hrouda 2002).

In particular, AMS parameters in hematite natural crystals have been reported to vary with applied fields in samples with non-linearity initial susceptibility (Guerrero-Suarez & Martín-Hernández 2012). The complex relationship between initial susceptibility and field strength for hematite natural samples has been reported by several authors (Hrouda 2002, 2007; Pokorný et al. 2004), but the controlling factor of the susceptibility behaviour is not well understood. Specifically, it has been studied by Guerrero-Suarez & Martín-Hernández (2012) in hematite natural crystals, where the authors suggested that the non-linear behaviour of the susceptibility might be due to the domain orientation or displacements of Bloch walls (Guerrero-Suarez & Martín-Hernández 2012). The absence of a model that explains the relationship between susceptibility and applied field invalidates mathematical models for the separation of AMS subfabrics between paramagnetic and ferromagnetic phases in hematite bearing rocks, as those recently proposed by (Hrouda 2007, 2009, 2011).

* Corresponding author: saguerre@ucm.es

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 3

Hematite ($\alpha - Fe_2O_3$) is one of the most important carriers of remanent magnetization on Earth (Dunlop & Özdemir 2001) and a potential carrier of magnetic anomalies on the surface of Mars (Christensen et al. 2000, 2001; Kletetschka et al. 2000b,a, 2005). It is the totally oxidized member of the Hematite-Wüstite solid solution (Butler 1992) and has a magnetic transition at low temperature named the Morin transition ($T_M \sim 250$ K) (Morin 1950). Above the transition, hematite has a spin-canted structure with a small ferromagnetic moment constrained within the crystal basal plane (Morrish 1994). Below the transition, all spins rotate out of the basal plane, becoming a pure antiferromagnetic mineral with the spins lying along the c-axes (Fuller 1987). The mechanism is well explained by the classical of Dzyaloshinsky-Moriya theory (Dzyaloshinsky 1958; Moriya 1960). However, Morin transition is inhibited by many factors, some of them being, cations inclusion and defects (Morrish 1994), grain size (Özdemir et al. 2008) or accumulation of stress (Morrish 1994). Due to the complex magnetization mechanism and the daily variation of temperature suffered on the red planet and some regions on Earth, the magnetization behaviour of hematite at low temperatures is of particular interest to know how the magnetization is acquired and the remanence can be modified after repeated cooling-heating cycles (Özdemir et al. 2008).

Besides spin-canted remanence, hematite may have another magnetic moment named defect moment. This moment is responsible for the highly variable magnetic properties of hematite and remains below the Morin transition temperature (Özdemir & Dunlop 2005, 2006; Martin-Hernandez & Hirt 2013). Both moments, defect and spin-canted, are not independent, and a defect moment is necessary to renucleate the spin-canted moment during reheating through the Morin transition (Dunlop & Özdemir 2001).

The current work aims to seek for the mechanism that controls the behaviour of the initial susceptibility as a function of field strength. In particular, it will be checked which one, among grain size, cation-content or domain wall displacements, is the controlling factor of variations of susceptibility in the $2 - 450$ A/m range.

Initial susceptibility at 300 K has been measured in eight hematite natural crystals and eight known grain-sizes powder fractions. Cation composition has been obtained by a classical microprobe analysis and Bloch wall displacements have been studied from minor loops at 77 K. Minor loops allow tracing changes in the magnetization and derived susceptibility with increasing field and check if the variations of susceptibility are related to sudden blocking/unblocking mechanisms of magnetization such as Barkhausen jumps (Halgedahl 1998), or domain wall avalanches (Bertotti 1998).

At 77 K domains should have disappeared since hematite should behave as a pure antiferromagnet, unless the transition is inhibited or the sample has a defect moment. Cycling through the Morin transition is not recommended as a method of domain structure cleaning because if the sample has defect

4 *S. Guerrero-Suarez*

moment, this one enhances at the expense of spin-canted moment (Dunlop & Özdemir 2001). But any irreversible change in the domain configuration caused by cycling through T_M may be reflected in the behaviour of initial susceptibility (de Boer et al. 2001).

The study of low-temperature magnetization is completed by the following set of three experiments:

- Hysteresis loops, IRM and back-field SIRM at 77 K and 300 K, to summarize the magnetocrystalline anisotropy structure of the samples (Day et al. 1977; Dunlop & Özdemir 2001; Martin-Hernandez & Guerrero-Suárez 2012).
- ZFC-FC measurements, to observe the Morin transition and the evolution of the magnetization during warming from 5 K to 300 K (Moskowitz et al. 1998).
- AC susceptibility in different frequencies, to determine the different magnetic phases from 5 K to 300 K (Jackson et al. 1998).

All measurements of hematite natural crystals have been carried out within the basal plane.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Sample description

Two types of hematite natural samples have been analyzed: crystals and powder fractions. The powder fractions belong to the personal collection of prof. M. J. Dekkers. They are labelled as LH4, LHC (of unknown origin) and LH6 (Hellivara, Lapland), have known grain-sizes and were previously studied by Harstra (1982); Dekkers (1988); de Boer & Dekkers (2001); de Boer et al. (2001).

The crystal samples are from Minas Gerais (Brazil) and are labelled as 1A, 4A, 8A, 17B, 2E, 4E, 1G and 4N. These samples are irregularly-shaped specimens with approximately 4 mm lengths. The specimens labelled by the same letter, like 1A, 4A and 8A indicate that they have been extracted from the same larger crystal. Other twin specimens coming from the same larger sample have already been reported previously elsewhere (Guerrero-Suarez & Martín-Hernández 2012; Martin-Hernandez & Guerrero-Suárez 2012).

2.2 Compositional analysis

Microprobe analysis of the known grain-sizes fractions is reported in Harstra (1982); de Boer & Dekkers (2001). The amount of the different existing phases in the samples have been determined by microprobe analysis. Microprobe analysis of 4A, 2E, 1G, 4N and 8A crystals samples has been carried out in a superprobe JXA-8900M manufactured by JEOL company (Tokyo, Japan) at ICTS

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 5

Centro Nacional de Microscopía Electrónica (Universidad Complutense de Madrid, Spain). This measurement indicates the amount in % of the following phases: Al_2O_3 , MnO , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 and SnO_2 .

X-ray diffraction and mass spectrometry measurements on twin crystals specimens can be found elsewhere (Guerrero-Suarez & Martín-Hernández 2012; Martin-Hernandez & Guerrero-Suárez 2012).

2.3 Rock Magnetic crystal characterization

Classical rock magnetic characterization of the sample's basal plane has been determined in a Vibrating Sample Magnetometer (VSM) manufactured by Princeton Measurements Corporation (Princeton, NJ, USA). The measurements were made at Institute for Rock Magnetism (University of Minnesota, USA).

The measurements were carried out at two temperatures, 77 K and 300 K, in fields up to 1.5 T. The magnetic properties of the crystals include the three parameters derived from hysteresis loops and acquisition of saturation isothermal remanent magnetization curves (SIRM) (M_r , M_s , and B_c) and the coercivity of remanence obtained (B_{cr}) from further static demagnetization (backfield SIRM).

Additional thermomagnetic curves on twin specimens of hematite natural crystals can be found elsewhere (Martin-Hernandez & Guerrero-Suárez 2012).

2.4 DC Susceptibility

Initial susceptibility at room temperature, in a field range from 2 up to 450 A/m, was measured on a KLY-4S Kappabridge susceptometer manufactured by AGICO (Brno, Czech Republic) (Pokorný et al. 2004). The measurements were made in the laboratory of Paleomagnetism at Universidad Complutense de Madrid (Spain).

2.5 Minor loops

The variation of the initial susceptibility with applied field at 77 K has been derived out from a set of minor loops measured on a VSM at Institute for Rock Magnetism (University of Minnesota, USA). The measurements were made with an averaging time of 0.1 s and a field increment of 10^{-6} T.

Initial induced magnetization can be reasonably described by the Rayleigh law, which characterizes a minor loop by a quadratic expression (Néel 1953; Borradaile & Jackson 2004; Bozorth 1993):

$$M = (\chi + \alpha H_0)H \pm \alpha/2(H_0^2 - H^2) \quad (2.1)$$

where the negative sign applies to the ascending branch of the minor loop and the positive sign to

6 *S. Guerrero-Suarez*

the descending branch. H_0 is the maximum applied field for every individual loop, χ is the initial susceptibility and α is the Rayleigh coefficient.

2.6 AC susceptibility

When the maximum applied field is very small, the quadratic terms in 2.1 can be discarded and the initial susceptibility would be:

$$\chi' = \chi + \alpha H_0 \quad (2.2)$$

where χ' is named in-phase susceptibility.

In AC regime, magnetization follows the same function described by equation 2.1. In this regime, the susceptibility has two components, in-phase or real component (χ') and out-of phase or imaginary component, which is defined by:

$$\chi'' = 4\alpha H_0 / 3\pi \quad (2.3)$$

The frequency-dependent susceptibility was measured with a Quantum Design (Magnetic Properties Measurement System, MPMS) cryogenic susceptometer (San Diego, CA, USA) at Institute for Rock Magnetism (University of Minnesota, USA). The measurements were made between 5 and 300 K, in frequencies of 1, 3, 10, 30, 100, 300 and 1000 Hz.

2.7 Low temperature remanence magnetization

Remanence (SIRM) was measured on warming from 5 K to 300 K starting from two initial states, field-cooled (FC) in 2.5 T field and zero-field-cooled (ZFC), from 300 K to 5 K after which a saturating field of 2.5 T was imparted. The measurements were made on a MPMS susceptometer manufactured by Quantum Design at Institute for Rock Magnetism (University of Minnesota, USA).

3 RESULTS

3.1 Microprobe compositional analysis

Hematite grain-sizes fractions composition has been determined already by Harstra (1982) and further compiled by de Boer & Dekkers (2001). Composition is similar between localities, with mayor abundance of Fe_2O_3 ($\sim 98\%$). Minor phases include TiO_2 ($\sim 0.1 - 0.5\%$), Al_2O_3 ($\sim 0.6\%$) and Cr_2O_3 ($\sim 0.25\%$).

The natural crystals analysed show a high Fe content, with Fe_2O_3 as the major phase in all samples with a minimum value of 94% in sample 2E and a maximum value of 97% in sample 4A. These samples have relevant TiO_2 abundances and Cr_2O_3 . The maximum value of Ti is 5% in

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 7

Table 1. Summary of amount of cations Al_2O_3 , MnO , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 and SnO_2 in % for samples 8A, 4N, 4A, 2E and 1G.

Samples	Al_2O_3		MnO		TiO_2		Cr_2O_3		Fe_2O_3		SnO_2
	Mean	std	Mean	std	Mean	std	Mean	std	Mean	std	Mean
8A	0.028	0.013	0.030	0.023	3.22	0.22	0.122	0.033	96.34	0.69	0.020
4N	0.029	0.021	0.051	0.010	4.83	0.21	0.280	0.039	94.59	0.36	0.017
4A	0.051	0.008	0.032	0.026	2.73	0.06	0.088	0.043	96.76	0.31	0.042
2E	0.033	0.022	0.042	0.019	5.01	0.32	0.275	0.036	93.87	0.23	0.018
1G	0.017	0.012	0.021	0.011	2.93	0.32	0.107	0.042	95.68	0.56	0.011

samples 2E and 4N and the minimum value is 3% for the rest of samples. The minimum of Cr is 0.1% for sample 1G and the maximum value is 0.3% for sample 4N. Although Cr is unusual in hematite crystals from other localities, has been reported in Minas Gerais by many authors (Morrish 1994). Mn , Al and Sn are residual in composition (Table 1).

3.2 DC susceptibility

The behaviour of initial susceptibility at room temperature for powder fractions is shown in Figure 1. The measurements were made for different grain sizes in the range of 10 up to 150 μm . For these samples, the initial susceptibility is constant for the whole field range, except for the largest grain-size of LHC, which increases slightly with field (Dekkers 1988). All powder fractions show a dip at 350 K, what has an instrumental origin.

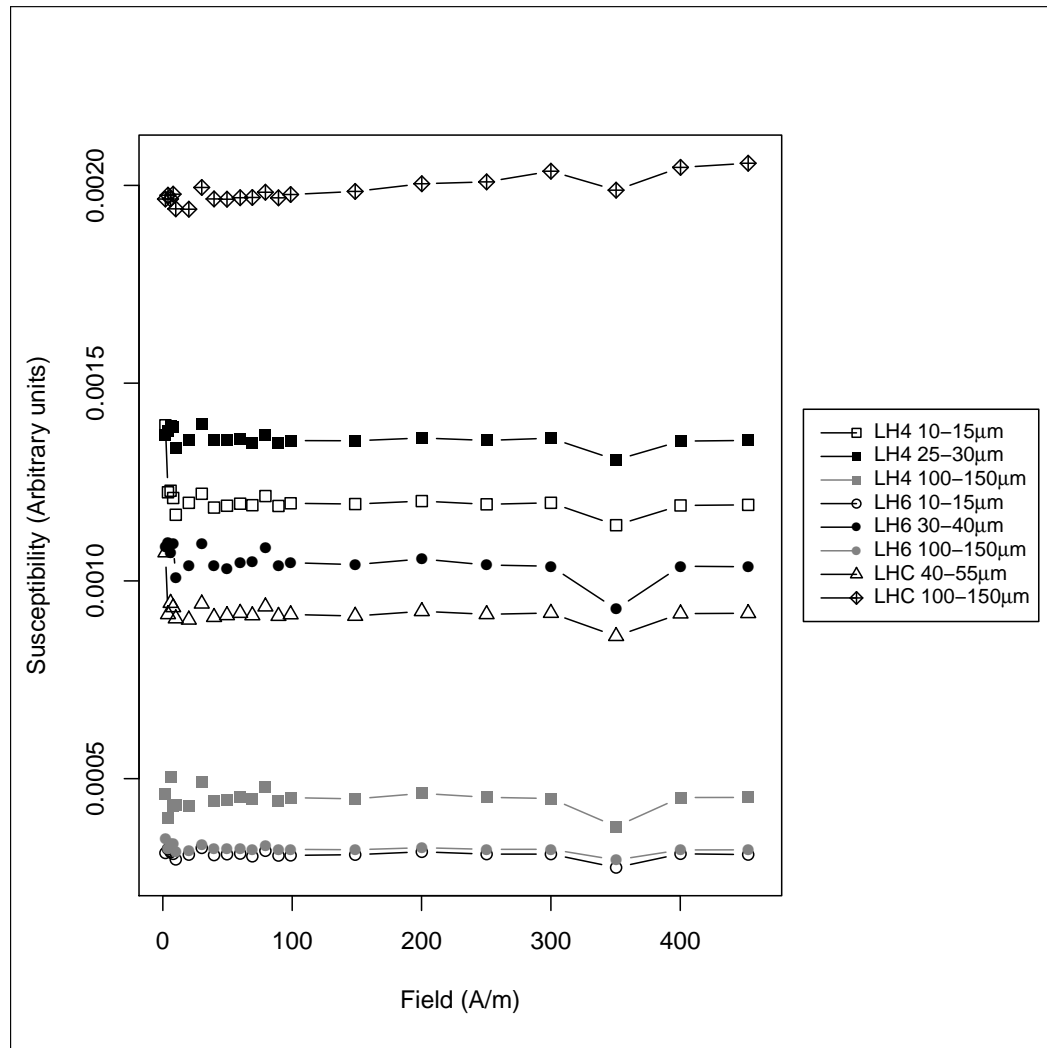
8 *S. Guerrero-Suarez*

Figure 1. Susceptibility as a function of field strength in the range 2 – 450 A/m for hematite powder with different grain size, from 10 up to 150 μm .

The behaviour of initial susceptibility with increasing field at room temperature for hematite natural crystals is shown in Figure 2. Three types of behaviour may be distinguished and all of them were already reported in Guerrero-Suarez & Martín-Hernández (2012). In the first category, the sample 4E and 1A show two marked slopes, one positive and another negative in fields higher than 200 A/m for sample 4E and 300 A/m for sample 1A. In the second category, sample 4A displays a sharp curvature in field higher than 150 A/m. The third category, groups the rest of the samples, 17B, 8A, 2E, 4N and 1G, which are very linear, with a $R^2 \geq 0.97$ in the whole field range up to 450 A/m, specially the

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 9

samples 17B and 8A. The second category might be interpreted as an intermediate behaviour between the previously described features.

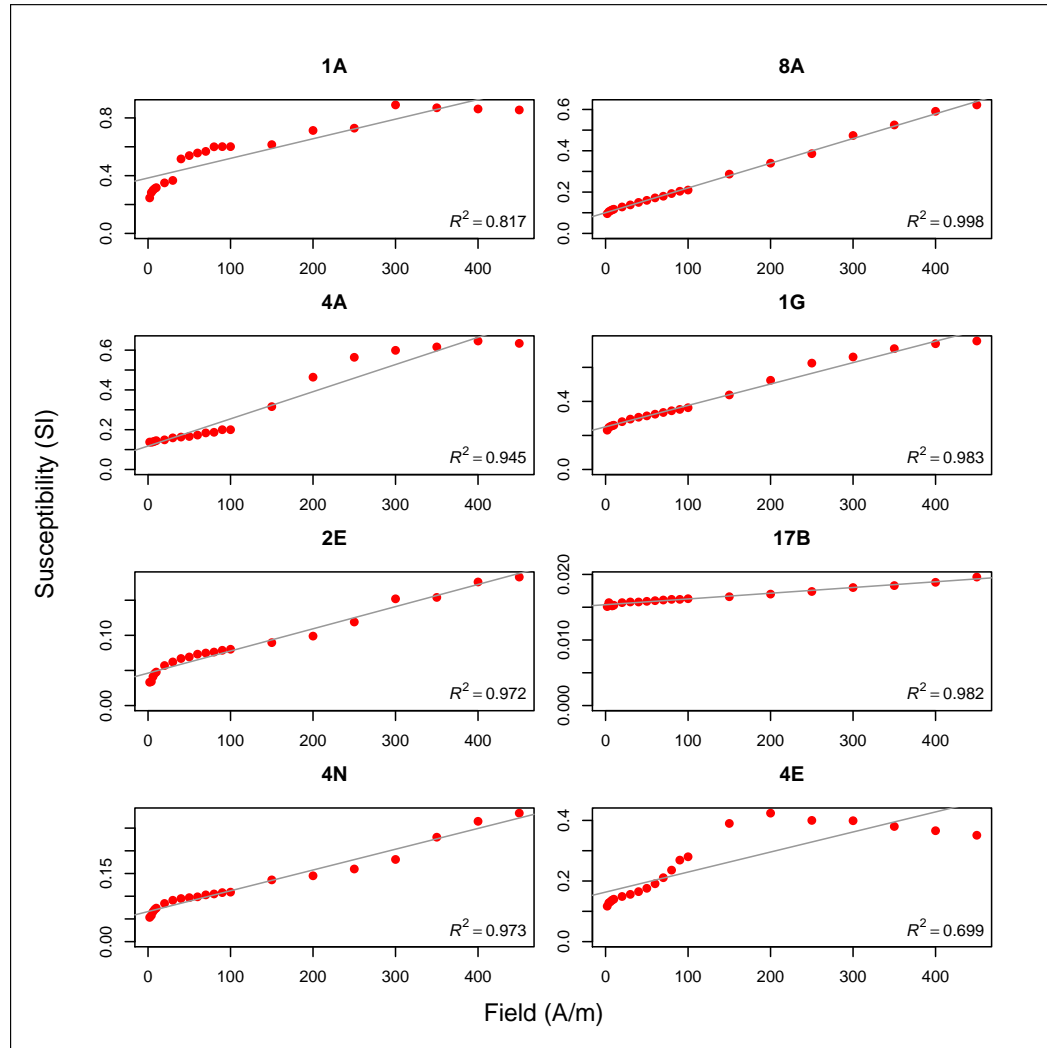
10 *S. Guerrero-Suarez*

Figure 2. Susceptibility vs field strength for hematite natural crystals in the range from 2 to 450 A/m, at room temperature.

3.3 Minor loops

Figure 3 summarizes the initial susceptibility derived from minor loops at low temperature (77 K) in the same samples previously measured at room temperature in Figure 2. Error bars in the susceptibility measurements have been derived from the uncertainties of the slope in the magnetization curves at 95% fiducial limit. The field-dependent susceptibility behaviour at low temperature is similar to behaviour at room temperature (Figures 2 and 3). The samples 1A, 4A, and 4E show a sharp curvature at 77 K as they do at room temperature. Sample 1G displays a sharp curvature at 300 A/m, while this curvature

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 11

was very gentle at 300 K. The samples 8A, 2E, 17B and 4N are very linear for the whole field range. Moreover, the samples 2E, 17B and 4N show practically constant susceptibility, for that, R^2 is near to 0. In sample 8A, the slope is very gentle and r-squared fails. In the rest of specimens, changes in the slope of susceptibility vs. field occur at similar fields at 300 K and 77 K (Figures 2 and 3).

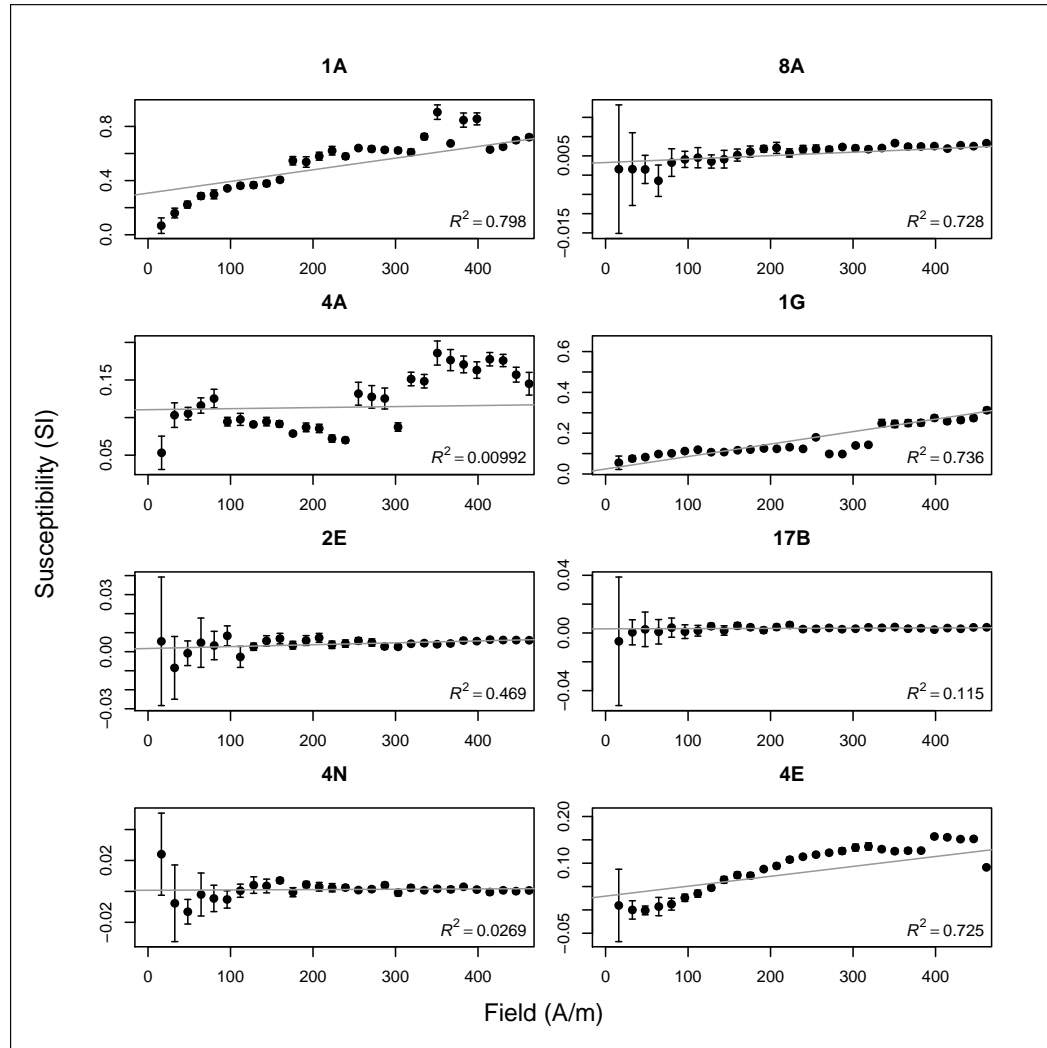
12 *S. Guerrero-Suarez*

Figure 3. Susceptibility vs field strength for hematite natural crystals in the range from 2 to 450 A/m, at low temperature (77 K). Derived from minor loops

3.4 Rock magnetic parameters

Classical rock magnetic parameters derived from hysteresis loops (M_s , M_r , and B_c) together with back-field SIRM (B_{cr}) are reported in Figure 4 and Table 2. The Day plot (Day et al. 1977) shows the values for hematite natural crystals at room (300 K) and low temperature (77 K). All samples display coercivity ratios B_{cr}/B_c constrained between 1 and 2, and remanence ratios M_r/M_s in the range between 0.16 and 0.74. At room temperature, only the sample 17B show a M_r/M_s ratio near 0.75, a triaxial-dominated anisotropy component (Dunlop & Özdemir 2007; Martin-Hernandez &

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 13

Table 2. Magnetic parameters derived from hysteresis loops and backfield SIRM for hematite natural crystals at both temperatures, 300 and 77 K. Also the antiferromagnetic susceptibility.

Sample	B_{cr} (mT)	B_c (mT)	M_s (Am ² /kg)	M_r/M_s	χ_{ant} (SI)	T (K)
17B	33	30	0.283	0.71	$2.37 \cdot 10^{-7}$	77
17B	25	14	0.393	0.65	$2.66 \cdot 10^{-7}$	300
1A	3	4	0.404	0.38	$2.75 \cdot 10^{-7}$	77
1A	3	2	0.433	0.23	$2.53 \cdot 10^{-7}$	300
1G	3	4	0.346	0.43	$2.24 \cdot 10^{-7}$	77
1G	2	2	0.482	0.20	$2.44 \cdot 10^{-7}$	300
2E	19	17	0.286	0.74	$3.49 \cdot 10^{-7}$	77
2E	6	7	0.395	0.30	$2.96 \cdot 10^{-7}$	300
4A	3	2	0.180	0.27	$1.19 \cdot 10^{-7}$	77
4A	3	3	0.475	0.30	$2.32 \cdot 10^{-7}$	300
4E	5	5	0.334	0.48	$2.72 \cdot 10^{-7}$	77
4E	2	2	0.455	0.16	$2.52 \cdot 10^{-7}$	300
4N	7	8	0.171	0.65	$1.93 \cdot 10^{-7}$	77
4N	2	3	0.445	0.33	$2.93 \cdot 10^{-7}$	300
8A	4	4	0.193	0.51	$1.37 \cdot 10^{-7}$	77
8A	2	2	0.225	0.23	$1.43 \cdot 10^{-7}$	300

Guerrero-Suárez 2012). The rest of the samples have a M_r/M_s ratio at room temperature, below the theoretical uniaxial anisotropy value (Dunlop & Özdemir 2001). M_r/M_s ratios below 0.5 have already been reported for hematite natural crystals measured within the basal plane and natural bearing rocks (Martin-Hernandez & Guerrero-Suárez 2012; Martin-Hernandez & Hirt 2013; Peters & Dekkers 2003).

At low temperature (77 K), samples magnetization ratios are shifted up along the M_r/M_s axis and to the left on the B_{cr}/B_c axis, moving toward the triaxial area of the plot. Particularly, samples 2E, 17B and 4N show a strong triaxial anisotropy. The samples 8A and 4A are still in the uniaxial anisotropy range of the plot, but their magnetization ratio have changed significantly (Figure 4).

Saturation magnetization, of all samples, is higher at 300 K than at 77 K and coercivity of remanence for samples 17B, 2E and 4N is significantly higher at 77 K than at 300 K. The antiferromagnetic susceptibility or susceptibility above the saturation of the ferromagnetic phase is very similar at both temperatures (Table 2).

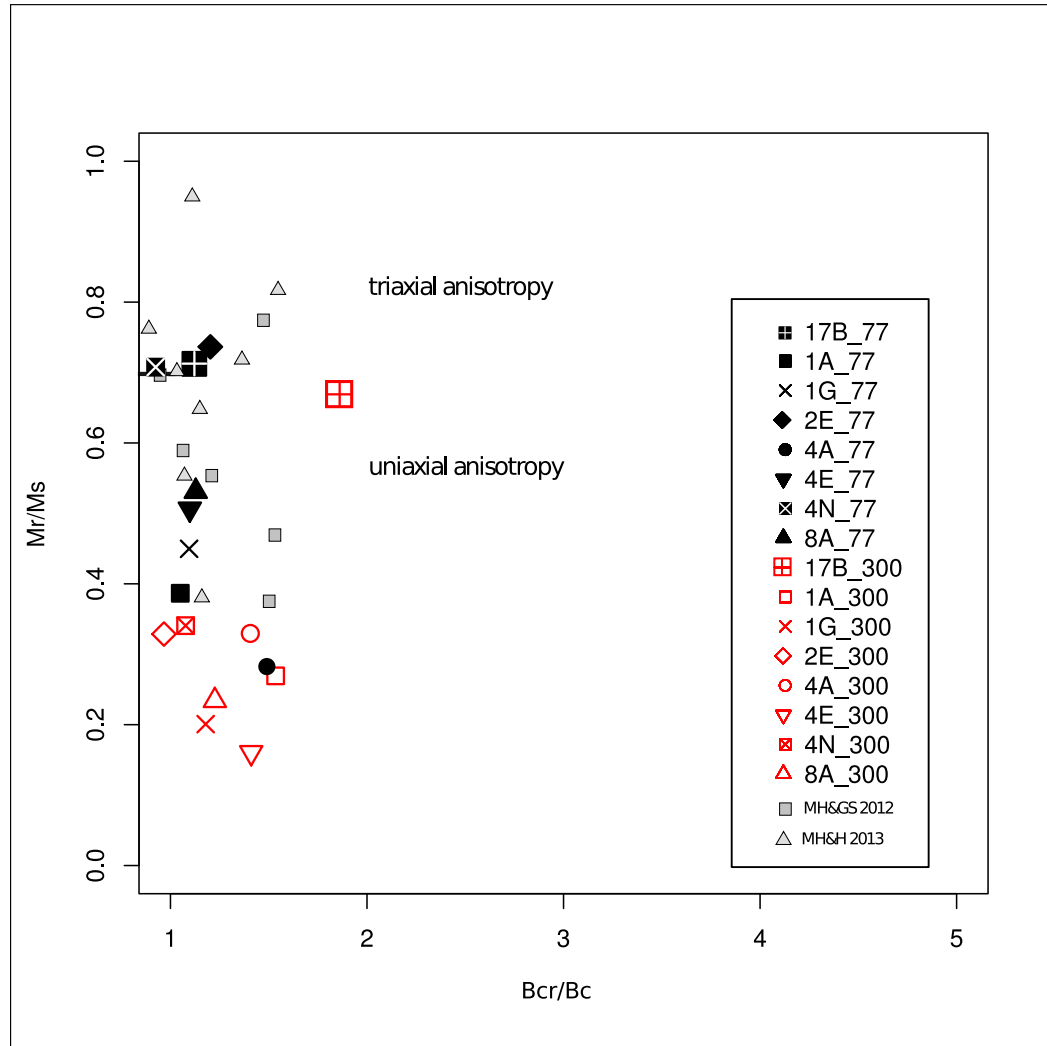
14 *S. Guerrero-Suarez*

Figure 4. Day plot for the hematite natural crystals (Day et al. 1977). Open symbols represent measurements at room temperature and full symbols correspond to measurements at 77 K. Compilation of previously reported values is also shown (gray squares (Martin-Hernandez & Guerrero-Suárez 2012) and gray triangles (Martin-Hernandez & Hirt 2013)).

3.5 ZFC-FC remanence

The ZFC-FC curves show how the remanent magnetization varies with the temperature between 5 K and 300 K. They provide information about phase transitions, stoichiometry, degree of crystallinity, temperature variation of magnetocrystalline anisotropy and grain size, among other factors (Dunlop & Özdemir 2001).

There are several features of the ZFC-FC curves of crystals that generate interest: the absence of a

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 15

clear Morin transition, the huge drop with increasing temperature until 30 K, the continuous decrease of magnetization with increasing temperature, except in 4N and 2E samples and the recovery of remanence at temperature higher than 30 K in the ZFC warming of 2E sample (Figure 5 and Supplementary material).

The typical Morin transition, where magnetization drops with decreasing temperature, is only observed in samples 2E and 4N (Figure 5 and Supplementary material). Some samples, like 17B and 8A show an inflection point at temperature around the theoretical Morin temperature (Figure 5, left column) while the Morin transition is totally suppressed in the rest of the samples (Figure 5, right column). There are several reasons for the Morin transition being suppressed, among the most relevant one could cite Ti or grain size. Titanium is known to suppress the transition in concentrations as low as less than 1% (Kaye 1962; Morrish 1994), and the Ti minimum value of our samples is 3% (Table 1). However contrary to expectations, samples with an inflection at the Morin temperature are those with higher Ti content (Table 1, Figure 5, left column).

Magnetization decreases continuously with increasing temperature in the range from 40 to 300 K except for samples 2E and 4N. From 5 to 40 K, all samples display a sharp drop of M_{FC} and slight drop of M_{ZFC} . We will designate T_p , the temperature at which the inflection point occurs. The T_p range is between 25 – 35 K (Table 3).

The differences between the M_{ZFC} and M_{FC} curves tend to vanish with increasing temperature. The irreversibility temperature (T_{irr}) is defined as the temperature at which the value of $(M_{FC} - M_{ZFC})/M_{FC}$ is less than 1%. Almost all samples have a $T_{irr} \sim 20K$, except samples 17B, 4N and 2E, whose T_{irr} are 25 K, 40 K and 255 K, respectively. Sample 1A has another irreversibility region between 160 – 200 K and sample 8A shows irreversibility above 200 K.

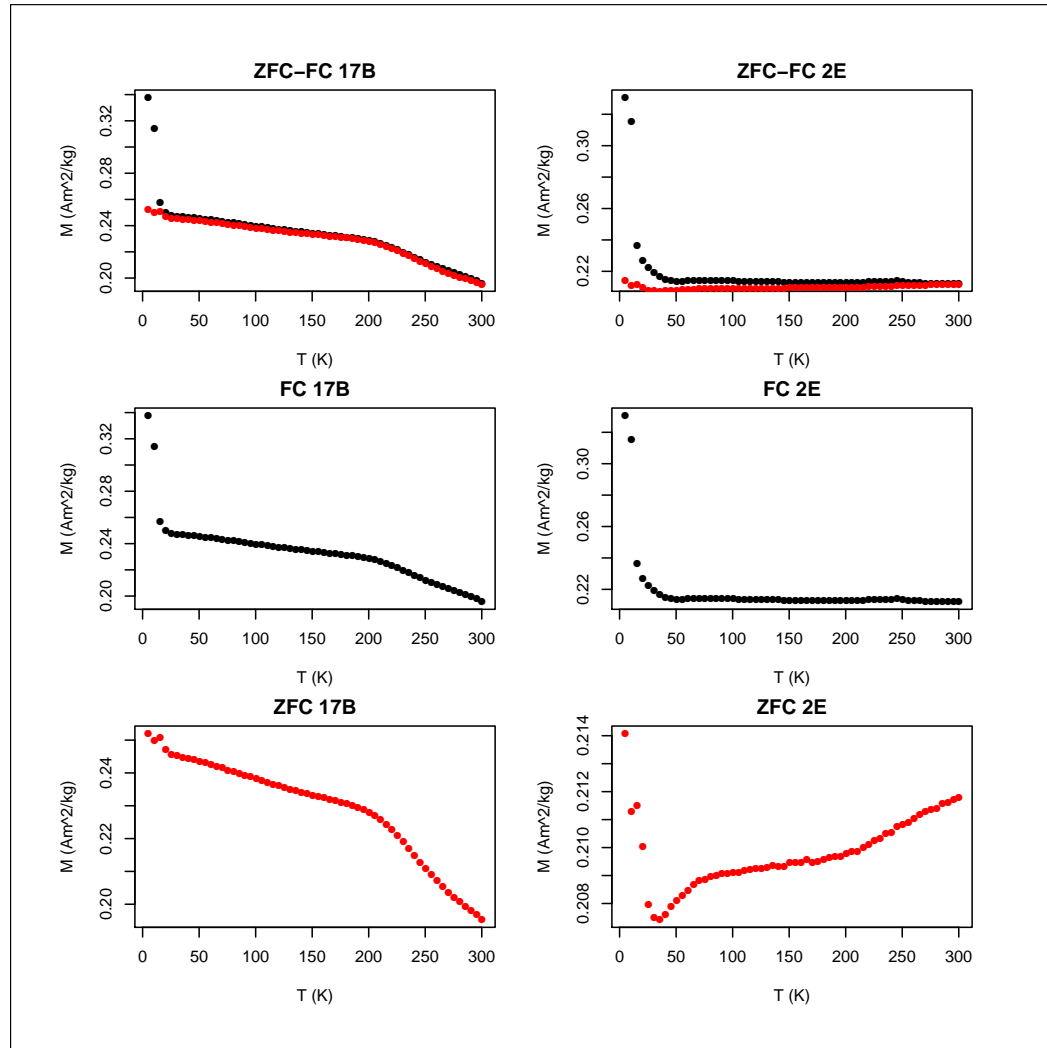
16 *S. Guerrero-Suarez*

Figure 5. ZFC-FC from 5 to 300 K for hematite natural crystals. a) sample 17B and b) sample 2E.

3.6 AC susceptibility

AC susceptibility is an effective tool for characterizing minerals owing to the time dependence of the induced moments and magnetization dynamics. The magnetization behaviour at low frequencies follows the $M(H)$ curve that would be measured in a DC experiment. At higher frequencies, the magnetization curve shows the dynamic effects in the samples. Measurements are made in frequencies between 9.1 Hz and 1000 Hz in a logarithmic scale.

The AC magnetic susceptibility measurements yields two quantities: the real or in-phase susceptibility (χ') and the imaginary or out-phase susceptibility (χ''). Both χ' and χ'' are very sensitive to

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 17

thermodynamic phase changes. In particular, the in-phase susceptibility informs about the dissipative processes and, as such, it has been classically fitted into an Arrhenius equation that relates frequency and activation energy (Özdemir et al. 2009; Church et al. 2011). An estimation of the activation energy can be obtained of the relaxation phenomenon (E_a):

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{\kappa_B T} \quad (3.1)$$

where the relaxation time, $\tau = (2\pi f)^{-1}$, is obtained from the measurement frequency, f . κ_B is the Boltzmann constant and τ_0 is the characteristic attempt time. The Arrhenius plot represents $\ln(\tau)$ as a function of $1/T$. For a given susceptibility, the slope of this graph yields E_a/κ_B and the intercept $\ln(\tau_0)$.

The in-phase susceptibility for the 5 – 300 K temperature range and the corresponding Arrhenius plot are summarized in Figure 6 and specific values of the activation energy (E_a) and relaxation time are summarized in Table 3. Two phenomena can be distinguished in Figure 6: a relaxation phenomenon and a phase transition. Relaxation phenomenon starts around 20 K for all samples and, depending on the frequency, extends to a maximum temperature of about 150 K in samples 1A and 4E (6, in supplementary material). The samples with lower frequency dependence (17B, 4N and 2E) have a smaller relaxation time with values lower than 10^{-8} s (Table 3) and a χ'' value smaller than 10^{-8} m³/kg, except the sample 2E around the Morin transition. However, despite the differences in the characteristic relaxation time, the activation energies are very similar, with a mean value of 0.053 eV, similar to the activation energy of hematite nanoparticles reported in the literature (Tadić et al. 2007), except for sample 2E what has an activation energy value of 0.095 eV. In the vicinity of the Morin transition a small increase in χ' is observed in samples 1A, 8A, 4A, 17B and a small increase in χ'' in samples 2E and 4E. This cusp is a typical feature of initial susceptibility parallel to the basal plane (Morrish 1994) at the Morin transition.

18 *S. Guerrero-Suarez*

Table 3. Summary of Activation energy (E_a), relaxation time (τ_0), irreversible temperature (T_{irr}) and inflection point temperature (T_p) for hematite natural crystals.

Sample	E_a (eV)	τ_0 (s)	T_{irr} (K)	T_p (K)
1A	0.055	$2.6 \cdot 10^{-7}$	21.7	36.6
4A	0.054	$1.5 \cdot 10^{-7}$	21.6	36.6
8A	0.053	$1.2 \cdot 10^{-7}$	20.6	25.5
17B	0.050	$1.1 \cdot 10^{-9}$	25.5	25.5
2E	0.095	$5.8 \cdot 10^{-10}$	255.5	35.6
4E	0.054	$1.7 \cdot 10^{-7}$	20.6	30.6
1G	0.046	$4.5 \cdot 10^{-8}$	20.6	35.5
4N	0.053	$1.8 \cdot 10^{-9}$	40.5	30.6

4 DISCUSSION

The non-linear behaviour of the initial susceptibility on hematite with increasing field strength is a behaviour reported in the recent years. In other common minerals in nature, like titanomagnetite or pyrrhotite, the initial susceptibility vs field, shows a dependence with the amount of Ti and the grain size, respectively (Jackson et al. 1998; Worm et al. 1993). Ti is the most relevant cation in crystal samples, but seems an unlikely dominant parameter controlling initial susceptibility because sample 8A, which displays linear behaviour, has less Ti than sample 4N and more Ti than sample 4A, and both, sample 4N and 4A, show non-linear behaviour (Table 1 and Figure 2). The initial susceptibility study on hematite powder fractions excludes a possible influence of grain size, because the initial magnetic susceptibility is constant for all grain-sizes, except for sample LHC100-150 what shows a linear increase (Figure 1). In this work, the strong variation of initial susceptibility is only observed in natural crystals.

In a previous work Guerrero-Suarez & Martín-Hernández (2012), suggested the influence of the domain structure within the basal plane to explain the initial susceptibility behaviour. To test if the domain structure is the controlling parameter, minor loops have been measured at 77 K. Domain wall displacements are recognised in minor loops by abrupt changes in magnetization (Barkhausen jumps). The possible mechanisms that cause Barkhausen jumps are: (1) nucleation of domain walls, the creation and expansion of walls into the particle volume to produce a fully developed domain structure, and (2) bulk pinning of full-scale domain walls (Coe 2010, 2001; Halgedahl & Fuller 1983; Menyeh & O'Reilly 1995). Thermal effects are discarded owing to they are not relevant for the Barkhausen effect in bulk three dimensional samples (Urbach et al. 1995). The main features of bulk pinning are high susceptibility, low coercivity and domain wall displacements at low field ($\sim 5 - 10 Oe$) (Halgedahl & Fuller 1983).

Initial susceptibility features derived from minor loops are different for each sample. A closer look into the magnetization curve with applied field shows that the susceptibility slope changes coincide with Barkhausen jumps. Figure 7 displays the comparison between the initial susceptibility at 77 K, obtained by minor loops and the magnetization gradient (Barkhausen jumps) as a function of field. The sample 1A shows a non-linear initial susceptibility (Figure 7a) as it does at 300 K (Figure 2). Susceptibility slope changes are related with large increments of magnetization (Figure 7b). Figure 7c corresponds to sample 17B, in this case, the initial susceptibility is constant, within error, as it does at 300 K (Figure 2). Figure 7d, displays the magnetization gradient for sample 17B, in this sample, the gradient is lower than signal noise. In summary, Figure 7 shows that the samples with significant jumps show less linear initial susceptibility at both temperatures and have less M_r/M_s ratio, strengthening the hypothesis of bulk pinning on its origin. Bulk pinning would also explain the neg-

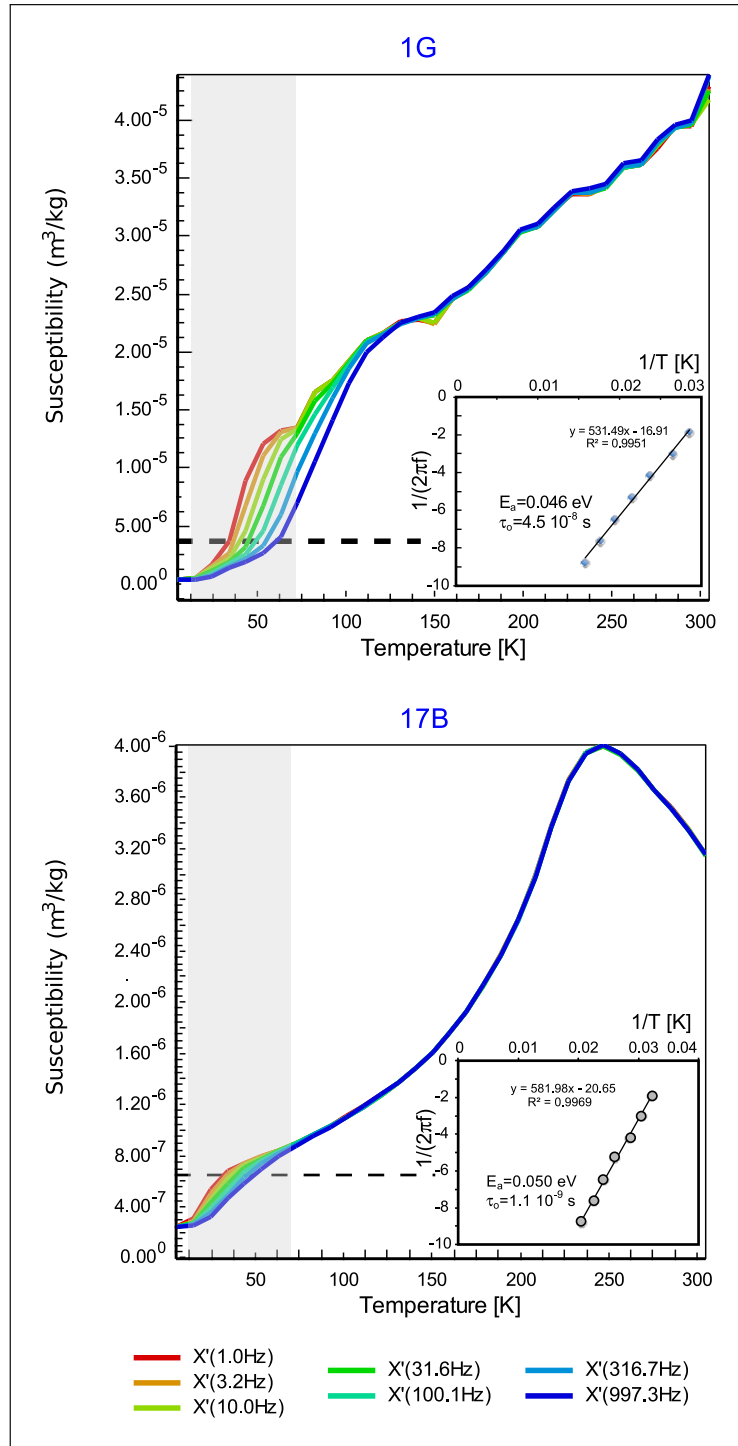
20 *S. Guerrero-Suarez*

Figure 6. AC-susceptibility for (a) sample 1G and (b) sample 17B. Inset: Arrhenius plot, it is obtained from the temperature at which each curve crosses the dashed line.

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 21

ative slope in initial susceptibility in samples 4E and 1A, but domain nucleation cannot be excluded from these measurements. On the contrary, Domain nucleation would explain the recovery magnetization in ZFC-FC curves of sample 2E above 30 K and the constant susceptibility at 77 K in samples 2E, 4N and 17B. Therefore, the combination of domain nucleation and pinning are proposed to explain the magnetization behaviour.

22 *S. Guerrero-Suarez*

Samples 2E and 4N show significant differences between initial susceptibility at 300 K and at 77 K, initial susceptibility is more linear at low temperature (77 K), almost constant within error, than at room temperature (300 K). The differences are caused by irreversible changes in the domain configuration, and are also reflected in ZFC-FC curves, where both samples (2E and 4N), have the highest T_{irr} (Table 3).

Comparing results from the Day plot (Figure 4) and initial susceptibility, suggest that samples with M_r/M_s ratio closer to 0.75 at 77 K show a more linear behaviour of the initial susceptibility. The triaxial anisotropy component within the basal plane in twin specimens, has been reported by Martin-Hernandez & Guerrero-Suárez (2012). The samples with M_r/M_s ratio below the uniaxial range at 77 K, display curvature in initial susceptibility.

According to the classical Preisach model, the temperature dependence of the magnetic response below a critical temperature (e.g. the Morin transition) has two possible sources: (a) intrinsic to the system, such as the spontaneous moment and the free energy barriers or (b) extrinsic to the system, such as thermal fluctuations which reduce all of the subsystem energy barriers (Bertotti 1998). The systems with intrinsic sources are denominated anisotropy-dominated systems, and the ones dominated by extrinsic sources are named fluctuation-dominated systems (Song et al. 2001). The behaviour of ZFC-FC curves is different for anisotropy-dominated and fluctuation-dominated systems (Song et al. 2001). In our study (Figure 5 and Supplementary material), in most of samples, the ZFC-FC continuously increases with decreasing temperature at applied field of 2.5 T, which is characteristic from nano-systems but not from bulk materials or structures with a diameter higher than 40 nm (Luna et al. 2012; Bhowmik & Saravanan 2010). The range of temperature where the difference between FC and ZFC is significant, irreversible zone, is very low in this study, the T_{irr} value is around 20 K for many samples (except 2E, 4N and 17B). Two mechanisms could explain the low value of the irreversible temperature, either the relaxation mechanism is the same for both FC and ZFC curve for most of the temperature range, or the applied field is high enough to saturate the irreversible effects. An argument for this second mechanism is that a non-zero imaginary susceptibility has been obtained by AC-susceptibility, indicating that there are irreversible domain wall displacements (Supplementary material). In these samples, the reason for the irreversibility might be a magnetic frustrations, arising from the competing ferromagnetic and antiferromagnetic exchange, besides deformed lattices and random distribution of the magnetic cations. Samples 2E and 4N, which have the highest T_{irr} , have also higher coercivity and anisotropy at 77 K, plateau in FC between T_p and T_{irr} , indicating high interactions of the system, and low frequency dependence, typical features of interactions of exchange bias type, between ferromagnetic and antiferromagnetic phases.

At low temperature, below 20 K, an abrupt increases of magnetization occurs and the difference

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 23

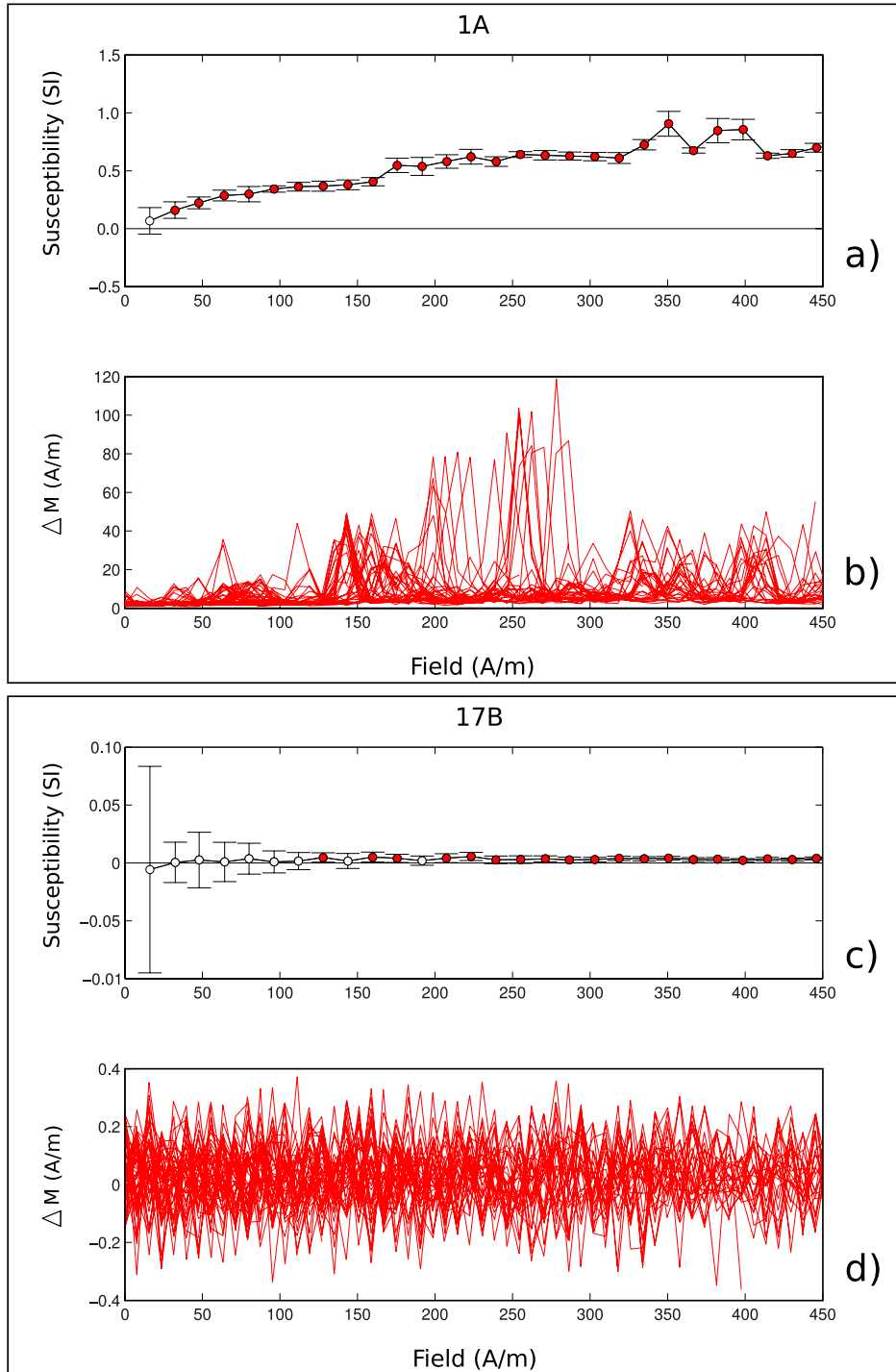


Figure 7. Low-field susceptibility at 77 K obtained by minor loops and Barkhausen jumps for the samples 1A and 17B.

24 *S. Guerrero-Suarez*

between ZFC and FC is meaningful, suggesting the presence of long-range magnetic ordering. This may be due to the spin-glass like behaviour observed previously by Ishikawa et al. (1985). Moreover, M_{FC} decreases sharply with increasing temperature, there is not a plateau in low temperature (5 – 20 K), indicating the low interaction of the system (Figure 5). M_{ZFC} curve shows a smooth inflection point around 20 K and increases at low temperature, this behaviour indicates that the system is dominated by anisotropy (Song et al. 2001). The inflection point in M_{ZFC} indicates that some domains are not rotated around the applied field (Figure 5). These domains might correspond to crystallites orientated outside the basal plane.

Samples 8A and 17B have very similar ZFC-FC curves and show similarities in other magnetic properties. Both samples have linear initial susceptibility at 300 and 77 K (Figures 2 and 3). None of them show Barkhausen jumps higher than signal noise (Supplementary material). Both have a low magnetization loss until T_p (Table 3) and low frequency dependence (Figure 6). Both have an inflection point at temperature near the Morin temperature on ZFC-FC curves and AC-susceptibility curves.

Samples 1A, 4A, 4E and 1G, which have the highest magnetization loss under T_p (~ 40 K), are also those with initial susceptibility, further away from the Rayleigh region at 77 and 300 K (Figures 3 and 2). Moreover, these samples have higher range of frequency dependence in the χ' susceptibility (Figure 6). Similar behaviour has been observed in hematite colloids, where de Castro & Zysler (2003) and Zysler et al. (2004) attribute this loss of magnetization to surface anisotropy.

In this study, AC-susceptibility experiment has been a more sensitive tool than ZFC-FC curves to detect the Morin transition. In ZFC-FC curves, the samples exhibit a slight change around the Morin temperature, except samples 1A, 4A, 1G and 4E. In AC-susceptibility curves, the samples display a sharp inflection point in χ' or χ'' , around the Morin temperature, except samples 1G and 4N (Morrish 1994).

The temperature dependence of the AC susceptibility is similar to the curve of acicular particles as-prepared and annealed below the Néel temperature of hematite (Mansilla et al. 2002). The dispersion of susceptibility with frequency starts at T_p , after the highest magnetization loss in ZFC-FC curves (Figures 5 and 6). The activation energy computed (Table 3) is also similar to that of superparamagnetic hematite particles (Tadić et al. 2007).

5 CONCLUSION

The main aim of this work is to determine what property controls the non-linear initial susceptibility as a function of field strength: grain size, cation inclusions or domain wall displacements. The results show that:

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 25

- Known grain-sizes fractions, in the range of $5 - 150 \mu\text{m}$, display constant initial susceptibility, except for sample LHC100-150 that exhibits an slight linear behaviour.
- Cations content, particularly Ti , do not show a direct correlation with the variations of initial susceptibility with increasing field.
- The changes of susceptibility slope at low-field correspond to domain wall displacements (Barkhausen jumps).
- The non-linearity of initial susceptibility increases with increasing magnetization gradient (Barkhausen jumps), obtained from minor loops. To the best of the authors' knowledge, these minor loops being, the first curves that have been reported for hematite natural crystals at low temperature 77 K.
- Initial susceptibility at 300 K achieves maximum in samples 4E and 1A, and then decreases along with the magnetic field. This behaviour may be caused by domain walls pinning.
- Almost all of the samples, except sample 2E and 4N, display a typical ZFC-FC curves of nano-structure with diameter less than 40 nm. ZFC-FC magnetization and AC susceptibility have similar behaviour to acicular nanoparticles with low interactions, because the distance between particles is higher than their grain size. In-phase susceptibility, in particular, shows an activation energy in the range 20 – 90 K similar to that of hematite nanoparticles.
- All crystals show spin-glass like behaviour between 5 – 20 K and frequency-dependence in AC susceptibility for temperatures higher than 20 K.

In summary, the initial susceptibility of hematite natural crystals is controlling by domain structure what hinders suggest a model that can be used to separate magnetic subfabrics mathematically as the models proposed by Hrouda (2011) for pyrrhotite and titanomagnetite. The differences observed in magnetization behaviour (ZFC-FC) may be caused by the origin of magnetic interactions between ferromagnetic and antiferromagnetic phases, such as exchange bias or exchange coupling between magnetic clusters. The exchange bias would explain the behaviour of samples 2E and 4N, and Fe-rich clusters with strong intra-cluster magnetic coupling but weak inter-cluster coupling would explain the behaviour of rest of the samples. Similar results have been reported in ilmenite-hematite solid solution (Harrison & Redfern 2001) and synthetic hematite (Ishikawa et al. 1985). But in order to verify this hypothesis, it would be useful to observe the domains with TEM, MOKE or another imaging technique and/or rotational hysteresis determination. Also low-temperature hysteresis after field cooling is recommended.

26 *S. Guerrero-Suarez*

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by Project no CGL2011-24790 from Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and Visiting Research Fellowships of Institute for Rock Magnetism (IRM, University of Minnesota, USA) to SGS. We thank to Dr. Dario Bilardello and Prof. Mike Jackson from IRM for fruitful suggestions and technical assistance during the stay of SGS in the IRM. To Dr. Dekkers who kindly provided the hematite grain-sizes fractions.

APPENDIX A: SUPPLEMENTARY MATERIAL

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 27

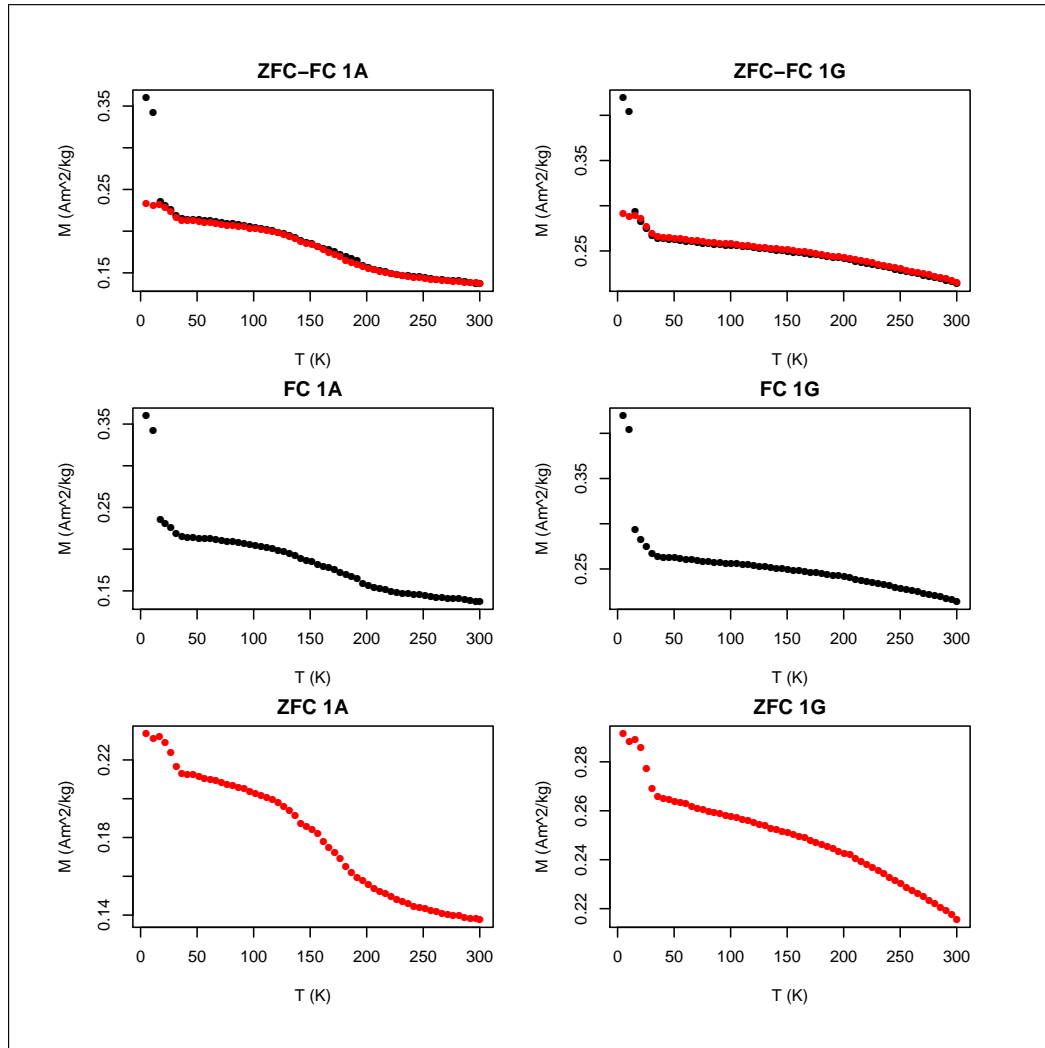


Figure A8. ZFC-FC from 5 to 300 K for hematite natural crystals. a) sample 1A and b) sample 1G.

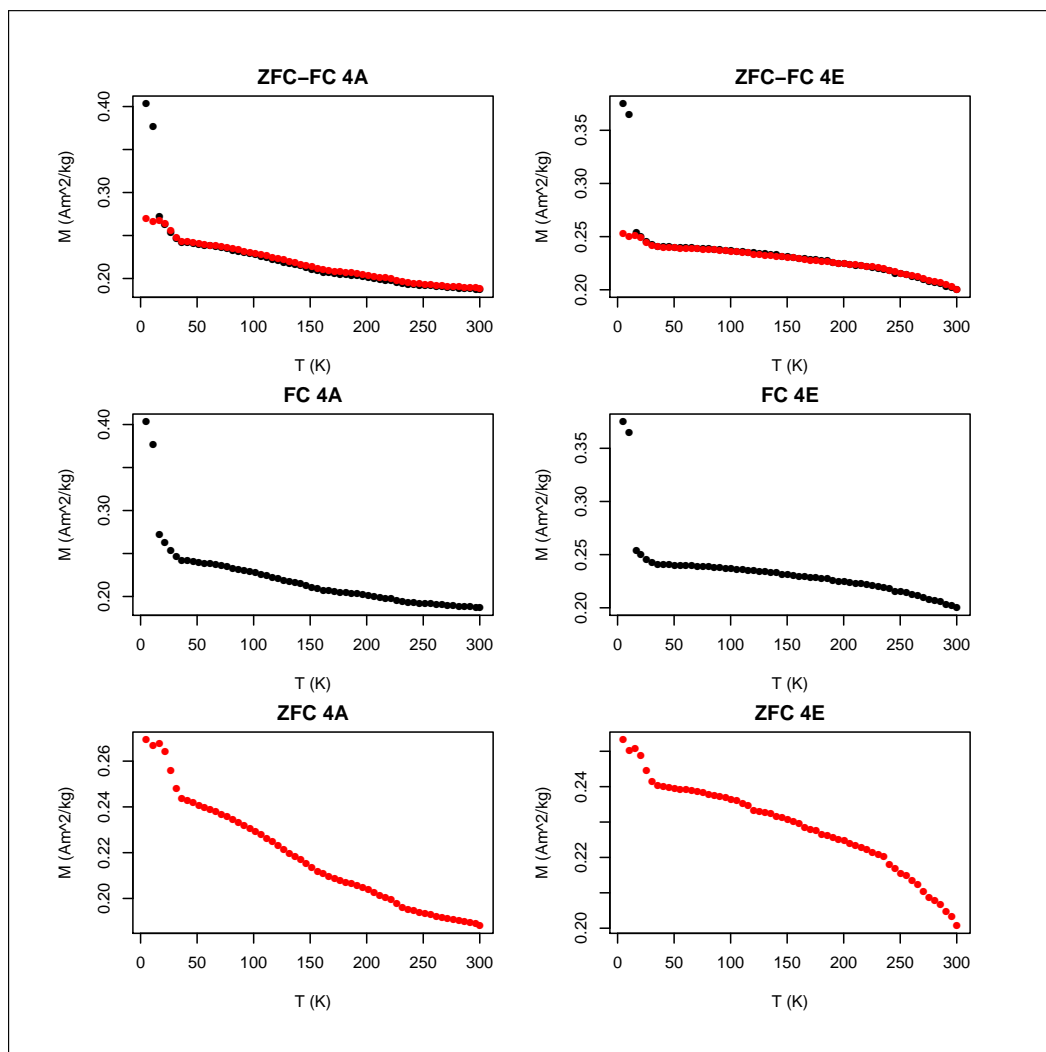
28 *S. Guerrero-Suarez*

Figure A9. ZFC-FC from 5 to 300 K for hematite natural crystals. a) sample 4A and b) sample 4E.

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 29

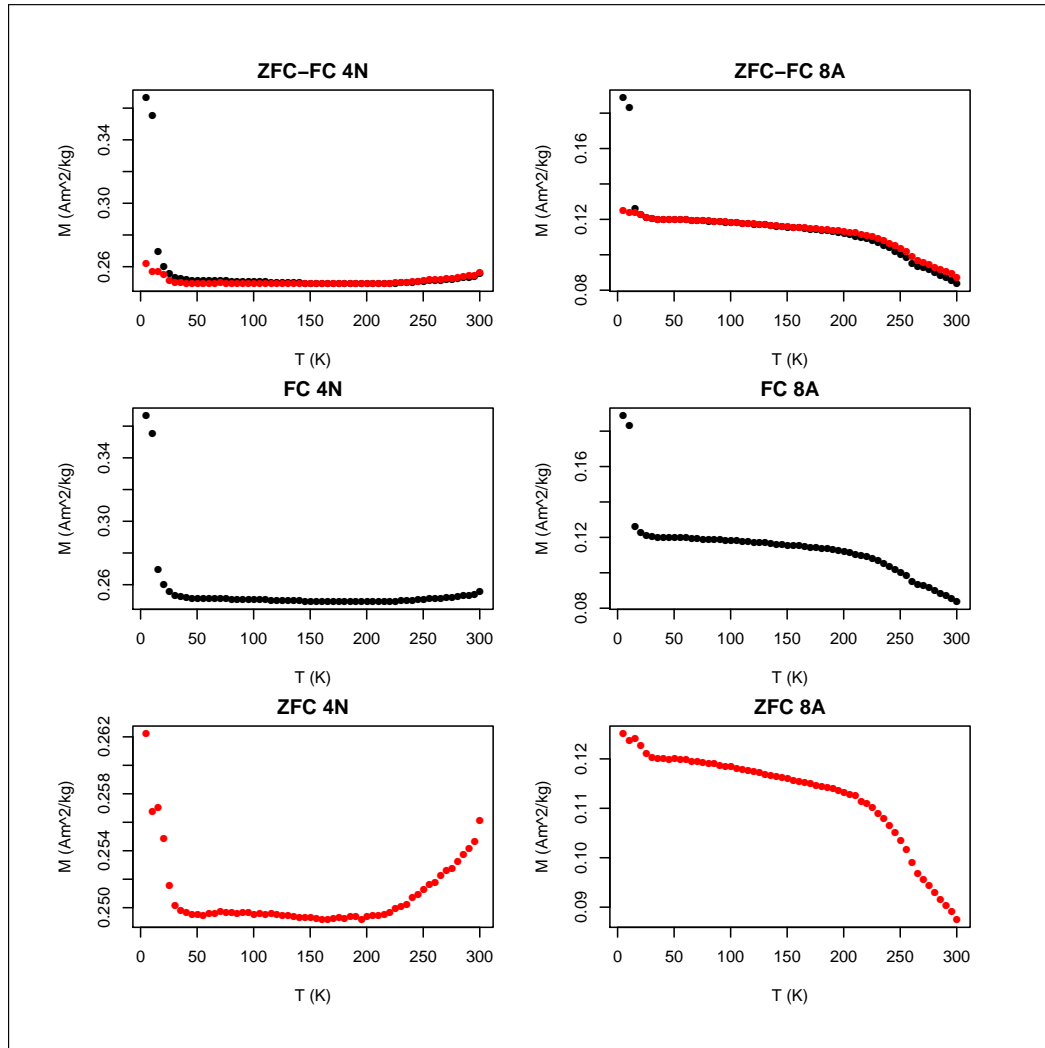
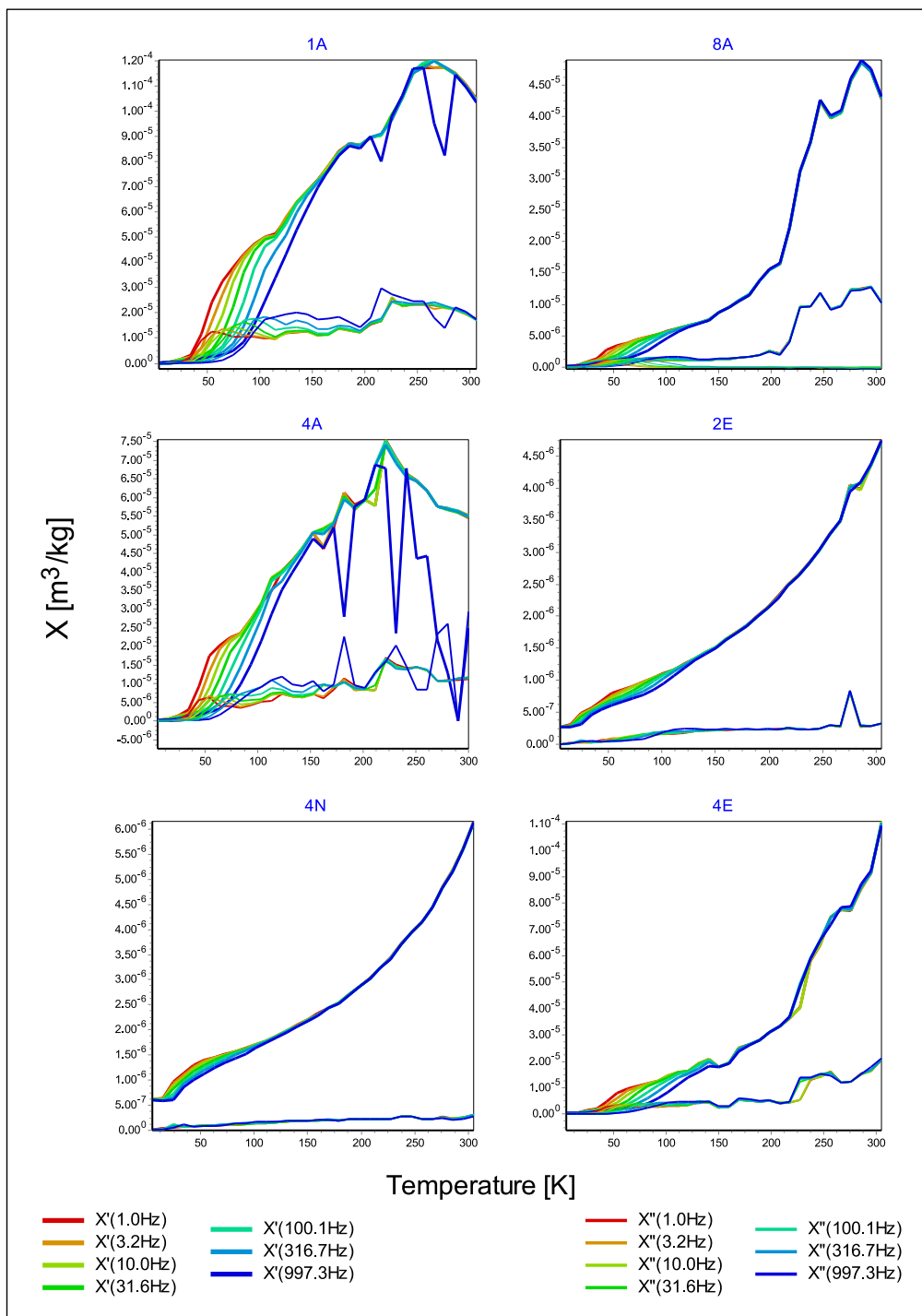


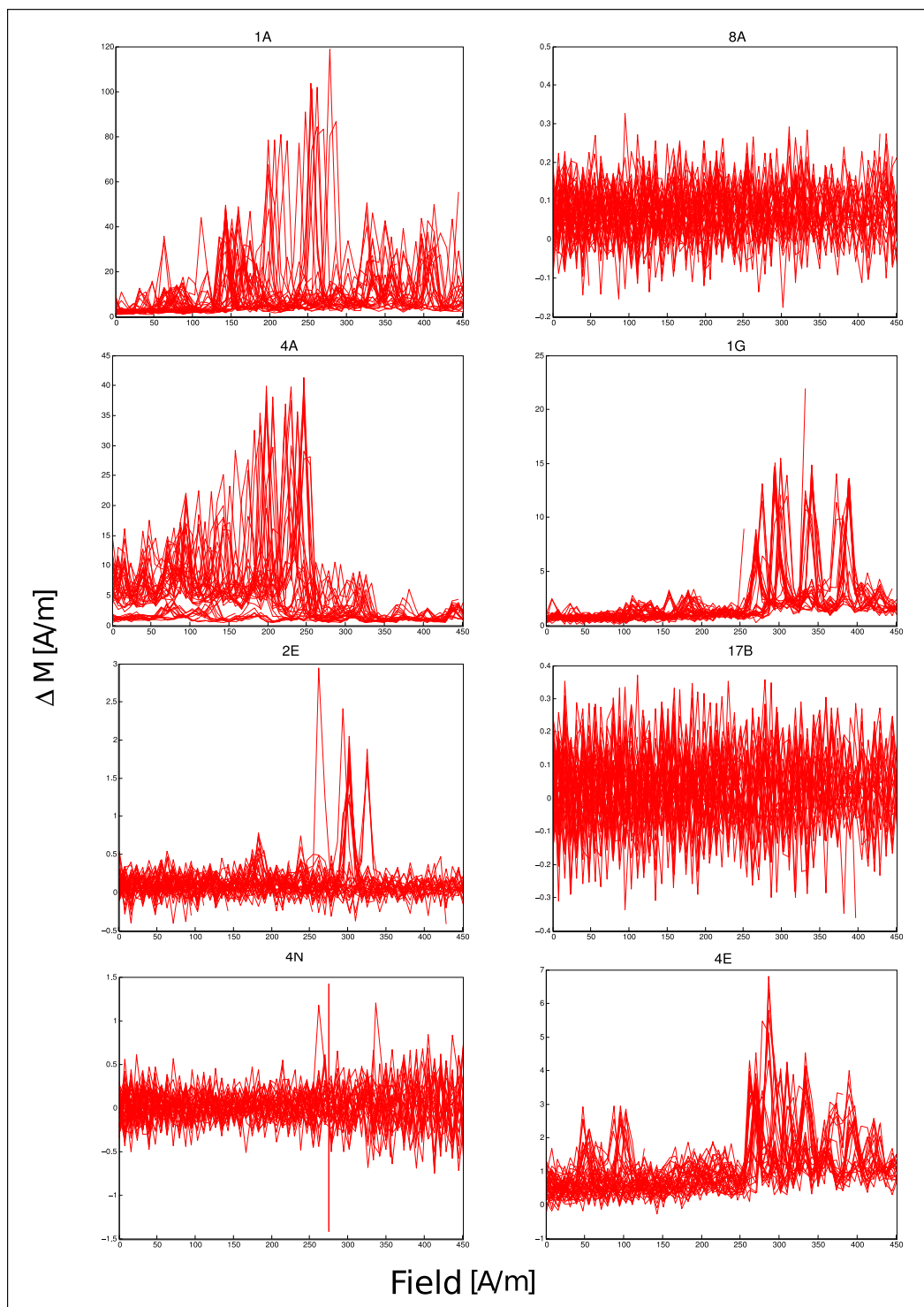
Figure A10. ZFC-FC from 5 to 300 K for hematite natural crystals. a) sample 1G and b) sample 17B.

30 *S. Guerrero-Suarez***Figure A11.** AC-susceptibility.

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 31

REFERENCES

- Bertotti, G., 1998. *Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers*, Academic press.
- Bhowmik, R. & Saravanan, A., 2010. Surface magnetism, morin transition, and magnetic dynamics in antiferromagnetic α -Fe₂O₃ (hematite) nanograins, *Journal of Applied Physics*, **107**(5), 053916.
- Borradaile, G. J. & Jackson, M., 2004. Anisotropy of magnetic susceptibility (ams): magnetic petrofabrics of deformed rocks, *Geological Society, London, Special Publications*, **238**(1), 299–360.
- Bozorth, R. M., 1993. Ferromagnetism, *Ferromagnetism*, by Richard M. Bozorth, pp. 992. ISBN 0-7803-1032-2. Wiley-VCH, August 1993., **1**.
- Butler, R. F., 1992. *Paleomagnetism: magnetic domains to geologic terranes*, vol. 319, Blackwell Scientific Publications Boston.
- Christensen, P., Bandfield, J., Clark, R., Edgett, K., Hamilton, V., Hoefen, T., Kieffer, H., Kuzmin, R., Lane, M., Malin, M., et al., 2000. Detection of crystalline hematite mineralization on mars by the thermal emission spectrometer: Evidence for near-surface water, *Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012)*, **105**(E4), 9623–9642.
- Christensen, P., Morris, R., Lane, M., Bandfield, J., & Malin, M., 2001. Global mapping of martian hematite mineral deposits: Remnants of water-driven processes on early mars, *Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012)*, **106**(E10), 23873–23885.
- Church, N., Feinberg, J. M., & Harrison, R., 2011. Low-temperature domain wall pinning in titanomagnetite: Quantitative modeling of multidomain first-order reversal curve diagrams and ac susceptibility, *GEOCHEMISTRY GEOPHYSICS GEOSYSTEMS*, **12**.
- Coey, J. D., 2001. Magnetic materials, *Journal of Alloys and Compounds*, **326**(1), 2–6.
- Coey, J. M., 2010. *Magnetism and magnetic materials*, Cambridge University Press.
- Cullity, B. D. & Graham, C. D., 2011. *Introduction to magnetic materials*, John Wiley & Sons.
- Day, R., Fuller, M., & Schmidt, V., 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **13**(4), 260–267.
- de Boer, C. B. & Dekkers, M. J., 2001. Unusual thermomagnetic behaviour of haematites: neoformation of a highly magnetic spinel phase on heating in air, *Geophysical Journal International*, **144**(2), 481–494.
- de Boer, C. B., Mullender, T. A., & Dekkers, M. J., 2001. Low-temperature behaviour of haematite: susceptibility and magnetization increase on cycling through the morin transition, *Geophysical Journal International*, **146**(1), 201–216.
- de Castro, A. & Zysler, R., 2003. A monte carlo model of the mcd behavior of hematite colloids, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **257**(1), 51–57.
- de Wall, H. & Worm, H.-U., 1993. Field dependence of magnetic anisotropy in pyrrhotite: effects of texture and grain shape, *Physics of the earth and planetary interiors*, **76**(1), 137–149.
- Dekkers, M. J., 1988. Some rockmagnetic parameters for natural goethite, pyrrhotite and fine-grained hematite, *Geologica Ultraiectina*, **51**, 1–249.

32 *S. Guerrero-Suarez***Figure A12.** Barkhausen jumps.

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 33

- Dunlop, D. & Özdemir, Ö., 2007. Magnetizations in rocks and minerals, *Treatise on Geophysics*, **5**, 277–336.
- Dunlop, D. J. & Özdemir, Ö., 2001. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*, vol. 3, Cambridge University Press.
- Dzyaloshinsky, I., 1958. A thermodynamic theory of weak ferromagnetism of antiferromagnetics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **4**(4), 241–255.
- Fuller, M., 1987. 9. experimental methods in rock magnetism and paleomagnetism, *Methods of experimental Physics*, **24**, 303–471.
- Guerrero-Suarez, S. & Martín-Hernández, F., 2012. Magnetic anisotropy of hematite natural crystals: increasing low-field strength experiments, *International Journal of Earth Sciences*, **101**(3), 625–636.
- Halgedahl, S. & Fuller, M., 1983. The dependence of magnetic domain structure upon magnetization state with emphasis upon nucleation as a mechanism for pseudo-single-domain behavior, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, **88**(B8), 6505–6522.
- Halgedahl, S. L., 1998. Barkhausen jumps in large versus small platelets of natural hematite, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, **103**(B12), 30575–30589.
- Harrison, R. & Redfern, S., 2001. Short-and long-range ordering in the ilmenite–hematite solid solution, *Physics and Chemistry of Minerals*, **28**(6), 399–412.
- Harstra, R. L., 1982. Some rock magnetic parameters for natural iron-titanium oxides, *Ph.D. thesis, State University of Utrecht*, pp. 145.
- Hrouda, F., 2002. Low-field variation of magnetic susceptibility and its effect on the anisotropy of magnetic susceptibility of rocks, *Geophysical Journal International*, **150**(3), 715–723.
- Hrouda, F., 2007. Anisotropy of magnetic susceptibility of rocks in the rayleigh law region: modelling errors arising from linear fit to non-linear data, *Studia Geophysica et Geodaetica*, **51**(3), 423–438.
- Hrouda, F., 2009. Determination of field-independent and field-dependent components of anisotropy of susceptibility through standard ams measurement in variable low fields i: Theory, *Tectonophysics*, **466**(1), 114–122.
- Hrouda, F., 2011. Anisotropy of magnetic susceptibility in variable low-fields: a review, in *The Earth's Magnetic Interior*, pp. 281–292, Springer.
- Hrouda, F. & Ježek, J., 2014. Frequency-dependent ams of rocks: A tool for the investigation of the fabric of ultrafine magnetic particles, *Tectonophysics*, **629**, 27–38.
- Hrouda, F., Chlupáčová, M., & Mrázová, Š., 2006. Low-field variation of magnetic susceptibility as a tool for magnetic mineralogy of rocks, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **154**(3), 323–336.
- Ishikawa, Y., Saito, N., Arai, M., Watanabe, Y., & Takei, H., 1985. A new oxide spin glass system of (1-x) FeTiO_3 –x Fe_2O_3 . i. magnetic properties, *Journal of the Physical Society of Japan*, **54**(1), 312–325.
- Jackson, M., Moskowitz, B., Rosenbaum, J., & Kissel, C., 1998. Field-dependence of ac susceptibility in titanomagnetites, *Earth and Planetary Science Letters*, **157**(3), 129–139.
- Kaye, G., 1962. The effect of titanium on the low temperature transition in natural crystals of haematite, *Proceedings of the Physical Society*, **80**(1), 238.
- Kletetschka, G., Wasilewski, P. J., & Taylor, P. T., 2000a. Hematite vs. magnetite as the signature for planetary

34 S. Guerrero-Suarez

- magnetic anomalies?, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **119**(3), 259–267.
- Kletetschka, G., Wasilewski, P. J., & Taylor, P. T., 2000b. Mineralogy of the sources for magnetic anomalies on mars, *Meteoritics & Planetary Science*, **35**(5), 895–899.
- Kletetschka, G., Ness, N. F., Connerney, J., Acuna, M., & Wasilewski, P., 2005. Grain size dependent potential for self generation of magnetic anomalies on mars via thermoremanent magnetic acquisition and magnetic interaction of hematite and magnetite, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **148**(2), 149–156.
- Luna, C., Vega, V., Prida, V. M., & Mendoza-Reséndez, R., 2012. Morin transition in hematite nanocrystals self-assembled into three-dimensional structures, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, **12**(9), 7571–7576.
- Mansilla, M. V., Zysler, R., Fiorani, D., & Suber, L., 2002. Annealing effects on magnetic properties of acicular hematite nanoparticles, *Physica B: Condensed Matter*, **320**(1), 206–209.
- Martin-Hernandez, F. & Guerrero-Suárez, S., 2012. Magnetic anisotropy of hematite natural crystals: high field experiments, *International Journal of Earth Sciences*, **101**(3), 637–647.
- Martin-Hernandez, F. & Hirt, A. M., 2013. Evidence for weak ferromagnetic moment within the basal plane of hematite natural crystals at low temperature, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **14**(10), 4444–4457.
- Martín-Hernández, F., Dekkers, M., Bominaar-Silkens, I., & Maan, J., 2008. Magnetic anisotropy behaviour of pyrrhotite as determined by low-and high-field experiments, *Geophysical Journal International*, **174**(1), 42–54.
- Menyeh, A. & O'Reilly, W., 1995. The coercive force of fine particles of monoclinic pyrrhotite (fe 7 s 8) studied at elevated temperature, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **89**(1), 51–62.
- Morin, F., 1950. Magnetic susceptibility of α fe 2 o 3 and α fe 2 o 3 with added titanium, *Physical Review*, **78**(6), 819.
- Moriya, T., 1960. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism, *Physical Review*, **120**(1), 91.
- Morrish, A. H., 1994. *Canted antiferromagnetism: hematite*, World Scientific.
- Moskowitz, B. M., Jackson, M., & Kissel, C., 1998. Low-temperature magnetic behavior of titanomagnetites, *Earth and Planetary Science Letters*, **157**(3), 141–149.
- Néel, L., 1953. Some new results on antiferromagnetism and ferromagnetism, *Reviews of Modern Physics*, **25**(1), 58.
- Özdemir, Ö. & Dunlop, D. J., 2005. Thermoremanent magnetization of multidomain hematite, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, **110**(B9).
- Özdemir, Ö. & Dunlop, D. J., 2006. Magnetic memory and coupling between spin-canted and defect magnetism in hematite, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, **111**(B12).
- Özdemir, Ö. & Dunlop, D. J., 2014. Hysteresis and coercivity of hematite, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **119**(4), 2582–2594.
- Özdemir, Ö., Dunlop, D. J., & Berquo, T. S., 2008. Morin transition in hematite: Size dependence and thermal hysteresis, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **9**(10).

Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature 35

- Özdemir, Ö., Dunlop, D. J., & Jackson, M., 2009. Frequency and field dependent susceptibility of magnetite at low temperature, *Earth, planets and space*, **61**(1), 125–131.
- Peters, C. & Dekkers, M., 2003. Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, **28**(16), 659–667.
- Pokorný, J., Suza, P., & Hrouda, F., 2004. Anisotropy of magnetic susceptibility of rocks measured in variable weak magnetic fields using the kly-4s kappabridge, *Geological Society, London, Special Publications*, **238**(1), 69–76.
- Pokorný, J., Suza, P., Pokorný, P., Chlupáčová, M., & Hrouda, F., 2006. Widening power of low-field magnetic methods in the investigation of rocks and environmental materials using the multi-function kappabridge set, in *Geophys. Res. Abstr.*, vol. 8.
- Song, T., Roshko, R., & Dahlberg, E. D., 2001. Modelling the irreversible response of magnetically ordered materials: a preisach-based approach, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**(14), 3443.
- Tadić, M., Marković, D., Spasojević, V., Kusigerski, V., Remškar, M., Pirnat, J., & Jagličić, Z., 2007. Synthesis and magnetic properties of concentrated α -Fe₂O₃ nanoparticles in a silica matrix, *Journal of alloys and compounds*, **441**(1), 291–296.
- Tarling, D. & Hrouda, F., 1993. *Magnetic anisotropy of rocks*, Springer Science & Business Media.
- Urbach, J., Madison, R., & Markert, J., 1995. Reproducible noise in a macroscopic system: magnetic avalanches in permivar, *arXiv preprint adap-org/9508005*.
- Worm, H.-U., 1991. Multidomain susceptibility and anomalously strong low field dependence of induced magnetization in pyrrhotite, *Physics of the earth and planetary interiors*, **69**(1), 112–118.
- Worm, H.-U., Clark, D., & Dekkers, M., 1993. Magnetic susceptibility of pyrrhotite: grain size, field and frequency dependence, *Geophysical Journal International*, **114**(1), 127–137.
- Zysler, R., Vasquez Mansilla, M., & Fiorani, D., 2004. Surface effects in FeO nanoparticles, *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, **41**(2), 171–175.

Capítulo 5

Discusión integradora

*Everything we know is only some kind of
approximation, because we know that we do not
know all the laws as yet.*

Richard Feynman (Six easy pieces)

Resumen: El objetivo principal de la tesis es determinar cuáles son los parámetros físicos que condicionan la variación de la susceptibilidad inicial con el campo aplicado, con la finalidad de establecer, si es posible, un modelo matemático que permita la separación de las subfábricas magnéticas ricas en hematites y la corrección de la inclinación geomagnética de muestras sedimentarias. Los resultados de la tesis indican que el factor que condiciona los distintos tipos de comportamiento observados en la susceptibilidad a bajo campo, es el desplazamiento de las paredes de dominio. Este resultado implica que no se pueda establecer un modelo matemático para la susceptibilidad a bajo campo, como los que ya hay para otros minerales como la pirrotina y la titanomagnetita (Hrouda, 2007). En las siguientes líneas se presenta la discusión integradora de todos los resultados recogidos en los cuatro artículos presentados en los capítulos 3 y 4 de la tesis (Guerrero-Suarez y Martín-Hernández, 2012; Martín-Hernández y Guerrero-Suárez, 2012; Guerrero-Suarez y Martín-Hernández, 2014; Guerrero-Suarez y Martín-Hernández, 2015).

5.1. Clasificación de los distintos tipos de comportamiento de la susceptibilidad a bajo campo

La magnetización de materiales multidominio, para campos inferiores a su coercitividad, suele expresarse por la ley empírica Rayleigh (Néel, 1942):

$$M = kH + \alpha H^2 \quad (5.1.1)$$

donde M es la magnetización, k la susceptibilidad inicial, α el coeficiente de Rayleigh y H la intensidad del campo magnetizante. Teniendo en cuenta que la mayoría de los instrumentos comerciales miden la susceptibilidad como $\kappa = M/H$, la susceptibilidad a bajo campo sería:

$$\kappa = k + \alpha H \quad (5.1.2)$$

Debido a que la magnetización de la mayoría de minerales ferromagnéticos, mantiene una relación lineal con el campo, en el rango de campo aplicados en los susceptómetros comerciales (300 A/m generalmente), se puede asumir que la susceptibilidad inicial y la susceptibilidad a bajo campo coinciden. Pero existen tres importantes portadores de remanencia que no exhiben una relación lineal en dichos rangos de campo: la pirrotina, la titanomagnetita y el hematites.

Worm (1991) reportó la dependencia entre la susceptibilidad y el campo aplicado de la pirrotina. Posteriormente, Worm et al. (1993), demostraron que la relación entre ambas magnitudes dependía del tamaño de grano de las partículas, cuanto mayor era el tamaño (cientos de μm), mayor era la variación. En la titanomagnetita, Jackson et al. (1998) demostró que cuanto mayor era el contenido en titanio, mayor era la variación de la susceptibilidad. En el caso de monocristales de hematites fue observada por primera vez por Hrouda y Quade (1997); Hrouda et al. (1998), aunque en estos trabajos y los posteriores queda sin especificar el factor que condiciona la variación de la susceptibilidad.

En un estudio posterior, Hrouda (2002) recopiló todos estos datos de la susceptibilidad en función del campo aplicado y los ajustó por mínimos cuadrados a la ecuación 5.1.1. El resultado, es que los datos de la pirrotina y la titanomagnetita se ajustan bastante bien a la ley de Rayleigh hasta valores de 100 A/m y 300 A/m respectivamente, y las discrepancias de esta ley para campos superiores depende de la rapidez con la que aumenta la susceptibilidad. En este primer estudio de los datos obtenidos para el hematites, todas las muestras presentan una inflexión en la curva, la susceptibilidad disminuye para campos superiores a los 100 A/m y una de las muestras no se ajusta a la ley de Rayleigh en todo el rango de campo aplicado. Estos resultados nos plantea varias cuestiones: ¿por qué razón disminuye la susceptibilidad?, la muestra que no sigue la ley de Rayleigh ¿es una excepción, o es un comportamiento típico en hematites?, ¿a qué se debe los distintos comportamientos?, ¿es posible establecer un modelo empírico para la susceptibilidad en función del campo aplicado?.

El primer paso para intentar responder a estas preguntas, ha sido realizar medidas de la susceptibilidad en función del campo aplicado, en el rango de 2 – 450 A/m, para determinar si los fenómenos observados en Hrouda (2002) eran reproducibles. Más de 50 cristales naturales han sido medidos, y se han obtenido tres comportamientos distintos en estas muestras. Los tres comportamientos de la susceptibilidad con el campo aplicado son:

- i) Lineal en todo el rango de campo aplicado.
- ii) Lineal para campos inferiores a 100 A/m, con una posterior disminución de la pendiente de la curva de susceptibilidad, convirtiéndose en casi constante.

- iii) Dos comportamientos lineales, el primero con pendiente positiva para los campos más bajos y otro con pendiente negativa para los campos más altos.

Una muestra representativa de los resultados se encuentran recogidos en los artículos Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2012); Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015).

Para determinar si estos comportamientos son exclusivos de cristales naturales, se han realizado medidas de la susceptibilidad en función del campo para fracciones en polvo con tamaño de grano controlado. El resultado es la aparición de un cuarto comportamiento, y es que excepto una muestra que tiene comportamiento lineal, el resto de las muestras reflejan una susceptibilidad independiente del campo aplicado, valor constante (Figura 1, Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015)). Estos resultados descartan el tamaño de grano como posible factor para controlar los distintos comportamientos de la susceptibilidad.

5.2. Influencia de la susceptibilidad a bajo campo en la estimación de la AMS

La teoría de la AMS a bajo campo, está basada en una relación lineal entre la magnetización y el campo aplicado (Tarling y Hrouda, 1993). En el caso del hematites, dicha relación no es lineal, así que el siguiente paso es determinar si el comportamiento de la susceptibilidad afecta a los parámetros del elipsoide de la AMS.

Trabajos previos a esta tesis han estudiado el efecto de dependencia de la susceptibilidad en función del campo aplicado en el grado y forma del elipsoide, al igual que en las direcciones principales (Hrouda, 2002, 2007, 2009). Pero algunos de estos resultados discrepan de los obtenidos a lo largo de esta tesis. Las principales discrepancias son:

- Aumento lineal de la susceptibilidad media con el campo aplicado. En Hrouda (2007), la susceptibilidad media de las muestras de hematites estudiadas aumenta linealmente con el campo aplicado, pero como podemos ver en la Figura 7 de Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2012), y en la Figura 2 de Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015) la mayoría de las muestras no tienen un aumento lineal de la susceptibilidad, algunas de ellas incluso sufren un decrecimiento a medida que el campo aumenta, o se mantienen constantes en todo el rango de campo aplicado.
- Variación poco significativa de la forma del elipsoide con el campo aplicado (Hrouda, 2002, 2007). Como se puede ver en la Figura 4 de Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2012), en la mayoría de los cristales la variación no es muy significativa, pero en el caso de algunas muestras como hem1 o 1L puede suponer una disminución de la mitad del valor y pasar de un elipsoide oblato a uno neutro. La variación más significativa la observamos en la muestra 2J en donde la forma del elipsoide pasa de oblata a prolata y otra vez oblata para el rango de campo aplicado de $2 - 450 \text{ A/m}$. Las muestras que reflejan una disminución de la forma del elipsoide son muestras que tienen un comportamiento lineal de la susceptibilidad, caso i) de

la sección anterior. La muestra 2J, cuya forma varía de oblata - prolata - oblata, tiene un comportamiento de la susceptibilidad del tipo iii). Pero no existe una relación clara entre el tipo de comportamiento y los cambios que sufre la forma del elipsoide en función del campo aplicado.

- Aumento significativo del grado de anisotropía con el campo aplicado (Hrouda, 2007). La Figura 5 de Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2012) muestra el comportamiento del grado del elipsoide. Aunque en algunas muestras, la magnitud del grado puede aumentar un orden de magnitud para ciertos valores de campo, estos no corresponden en su mayoría con el campo más elevado. Ninguna de las muestras estudiadas refleja una tendencia de aumentar significativamente el grado a medida que aumenta el campo aplicado, ni una posible relación con los distintos tipos de comportamiento de la susceptibilidad.
- No hay variación en las direcciones principales del elipsoide (Hrouda, 2002, 2007). En la Figura 6 de Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2012) se puede ver, que mientras algunas muestras tienen las direcciones principales bien agrupadas, otras tienen un claro efecto guirnalda en las direcciones k_1 y k_2 . Parece que en este caso existe una relación entre el comportamiento menos lineal de la susceptibilidad y la dispersión de las direcciones principales.

La forma y grado de anisotropía del elipsoide de AMS se han utilizado tradicionalmente como indicadores del grado de alineamiento y por lo tanto, han sido parámetros utilizados en modelos empíricos de relación entre AMS y deformación (Tarling y Hrouda, 1993). Las direcciones principales pueden asociarse a las direcciones de las distintas subfábricas magnéticas, y pueden relacionarse con direcciones de esfuerzos en tectónica, o con direcciones de flujo en magma (Martín-Hernández et al., 2004). Errores en el cálculo de las direcciones, supone errores en la interpretación de las subfábricas magnéticas.

Para asegurarnos que los efectos observados en los distintos parámetros del elipsoide de anisotropía de cristales naturales de hematites no son fruto del error instrumental, de la imprecisión del equipo o un artefacto matemático, se ha realizado un estudio de la fiabilidad de los métodos estadísticos más comunes empleados en el análisis de AMS teniendo en cuenta el error instrumental. Los métodos analizados son el análisis de perturbación lineal (LPA) propuesto por Hext (1963) y el método bootstrap no paramétrico (NPB) propuesto por Constable y Tauxe (1990); Tauxe et al. (1991). El estudio se ha realizado para los dos casos en el que las medidas resultan críticas: para muestras magnéticamente débiles (baja susceptibilidad media) y para muestras anisotrópicamente débiles (pequeños valores de direcciones principales). Los resultados reflejan la fiabilidad al 95 % de la estimación de las direcciones principales y sus elipses de confianza obtenidas por ambos métodos, en función de dos parámetros: el número n de medidas necesarias para alcanzar dicho rango de fiabilidad, y la proporción entre la diferencia en módulo entre las direcciones principales con respecto al error instrumental σ . Los resultados obtenidos se encuentran publicados en el artículo Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2014). Según los mismos, podemos concluir que la variación de la susceptibilidad inicial con el campo aplicado en cristales naturales de hematites, no es fruto de un artificio matemático o de

una falta de precisión instrumental, puesto que las diferencias más pequeñas entre las susceptibilidades principales ($10^{-3}[SI]$) y las diferencias en magnitud de la susceptibilidad media, son muy superiores al error instrumental que se introduce durante la medida ($10^{-6}[SI]$).

5.3. Caracterización de las muestras

Las discrepancias observadas entre los estudios previos y los resultados de esta tesis residen en las diferencias entre los distintos cristales estudiados. Para determinar qué factor o factores pueden originar los diferentes comportamientos es necesaria la caracterización completa de las muestras, para la cual se han realizado estudios químicos, estructurales y determinación de propiedades magnéticas.

Las inclusiones de cationes distintos al hierro, otras fases magnéticas o distorsiones en la red pueden modificar las propiedades magnéticas de los cristales de hematites. Las variaciones de los parámetros magnéticos más fáciles de estimar, son los cambios que se producen en las temperaturas de Néel y de Morin. En el caso de la temperatura de Néel, ésta disminuye linealmente para cationes con espín nulo ($S = 0$) debido a que el número de interacciones de superintercambio se ve reducida. Para cationes con $S \neq 0$, el comportamiento puede variar, haciendo que la temperatura descienda más rápidamente o se mantenga constante. Los cationes más comunes estudiados en hematites son: aluminio, galio, cromo, estaño y titanio, los cuales disminuyen linealmente la temperatura de Néel; el rodio hace que decrezca más rápidamente y el rutenio la mantiene constante (Morrish, 1994). En el caso de la temperatura de Morin, superada cierta concentración que depende de cada inclusión, la transición puede suprimirse. En bajas concentraciones, la temperatura desciende linealmente excepto en el caso de los elementos: rodio, rutenio e iridio que aumentan la temperatura (Morrish, 1994).

Los estudios químicos realizados para determinar la composición y pureza de las muestras son: difracción de rayos X, espectrometría de masas, SEM (*Scanning electron microscope*, microscopio electrónico de barrido) y microsonda. Las muestras analizadas para la realización de esta tesis, proceden de tres orígenes distintos, y esto se ha visto reflejado en el contenido de los cationes predominante de las muestras.

La muestra hem1, perteneciente a la isla de Elba, muestra un bajo contenido en titanio, siendo más abundantes elementos como el aluminio, el manganeso y el estaño. La temperatura de Néel para esta muestra es de 980 K por lo que es de suponer que los cationes medidos por espectrometría de masas no se encuentran en la red debido a que la temperatura de Néel no se ha visto modificada (resultados mostrados en las Tablas 2 y 3, del artículo Martin-Hernandez y Guerrero-Suárez (2012)).

La espectrometría atómica indica que el catión, distinto del hierro, más abundante en las muestras de Brasil es el titanio (Tabla 1, (Guerrero-Suarez y Martín-Hernández, 2012)). Al igual que la microsonda que indica que la fase dominante después de Fe_2O_3 es TiO_2 (Tabla1, Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015)). El máximo contenido de titanio observado es un 5%. La mayoría de este titanio corresponde a los cristales de rutilo, observables a simple vista en algunas de las muestras, que crecen intercalados

con los de hematites y que ha sido detectado por SEM y difracción de rayos X (Figura 1, Martin-Hernandez y Guerrero-Suárez (2012)). Una minoría puede corresponder a sustituciones en la red y que explicarían el descenso de la temperatura de Néel (Tabla 3, Martin-Hernandez y Guerrero-Suárez (2012)).

Las muestras más puras medidas durante la tesis corresponden a las fracciones en polvo, donde las fases de titanio, aluminio y cromo no superan el 1 % de la muestra. Debido a que estas muestras han sido cedidas por el Dr. M. Dekkers, los análisis químicos no se han realizado durante esta tesis, han sido recopilados del trabajo previo de Harstra (1982).

De los distintos análisis químicos realizados se infiere que los cationes externos al hierro no son el factor que controla la falta de linealidad de la susceptibilidad magnética frente al campo aplicado, puesto que cristales con igual composición muestran comportamientos distintos (muestras 8A y 4A), y existen comportamientos lineales y no lineales para los mínimos y máximos medidos del contenido en titanio (muestras 8A y 2E), que es el catión dominante y común en todas las muestras.

Los parámetros de red se han determinado a partir de difracción de rayos X en muestras tipo, asumiendo que el hematites tiene una estructura cristalográfica hexagonal. Los difractogramas se han ajustado a la curva tipo de una muestra característica utilizando la base de datos y software asociado al programa RRUFF (Lafuente et al., 2015). Los valores obtenidos (Tabla 2, Martin-Hernandez y Guerrero-Suárez (2012)), muestran que los parámetros de red más cercanos a los recopilados en Morrish (1994) son los correspondientes a la muestra hem1, mientras que el resto de muestras poseen una estructura ligeramente mayor (muestras A y B) o menor (muestras C, D, y E) a la registrada en la literatura. En los últimos dos años, con la intención de explicar el comportamiento magnético del hematites, y el tipo de anisotropía del plano basal, ha habido varios estudios que han cuestionado que la estructura cristalográfica del hematites no sea hexagonal, sino monoclinica (Przeniosło et al., 2014; Stekiel et al., 2015). La razón para justificar una estructura monoclinica es que el momento magnético registrado en el plano basal no se puede explicar con una estructura trigonal que posee un eje ternario perpendicular a otro binario. Es cierto, que existiendo dichos ejes no es posible un momento magnético, pero el argumento falla cuando se intenta explicar un comportamiento magnético sin tener en cuenta la estructura magnética. Para explicar el momento magnético del plano basal del hematites, hay que recurrir a la teoría de Landau, en la cual, además de la estructura cristalográfica del mineral se tiene en cuenta la orientación del espín (Landau, 1937). En el estado de antiferromagnetismo imperfecto, cuando los espines están alineados en el plano basal, la simetría del eje ternario desaparece, quedando sólo el eje binario, además del plano de simetría y la operación de inversión. Cuando los espines rotan en torno al eje c, en el estado de antiferromagnetismo puro, la simetría del eje ternario vuelve a aparecer, junto a la del eje binario, lo que explica que en este estado no exista momento magnético debido al antiferromagnetismo. Al igual que el contenido de cationes y las fases magnéticas, los parámetros de red no guardan una relación directa con los distintos comportamientos de la susceptibilidad a bajo campo.

Para determinar los parámetros magnéticos de las muestras, se han realizado dife-

rentes tipos de medida:

- Ciclos de histéresis. Se han realizado medidas de histéresis a temperatura ambiente y a la temperatura del nitrógeno líquido para determinar los valores de H_c , M_r y M_s . Un ejemplo representativo de los ciclos se encuentra en la Figura 2 de Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2012). Los resultados indican que muestras con comportamiento lineal de la susceptibilidad, tienen los valores más altos del ratio M_r/M_s (Tabla 3 de Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2012) y Figura 4 de Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015)). Algunas muestras exhiben un ligero efecto de cintura de avispa que es explicado por la interacción entre los momentos ferromagnético y antiferromagnético. Las medidas a las dos temperaturas nos permite ver si existe ensanchamiento del ciclo tras la transición de Morin, algo que ocurre en las muestras más lineales (Figura 4 Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015)).
- Curvas de adquisición de la SIRM (*Saturation Isothermal Remanent Magnetization*, magnetización remanente de saturación isoterma) y backfield. A partir de estas curvas podemos determinar el valor de H_{cr} y un nuevo valor de M_r que resulta más preciso que los obtenidos a partir de los ciclos de histéresis (Figura 2, Martin-Hernandez y Guerrero-Suárez (2012)). El ratio H_{cr}/H_c para todas las muestras medidas está comprendido entre 1 y 2.
- Ciclos de histéresis a temperaturas crecientes. Se han realizado secuencias de ciclos de histéresis en el rango de temperatura de 300 – 800 K, con el fin de establecer la relación matemática entre el campo coercitivo y la magnetización de saturación (Tabla 4, Martin-Hernandez y Guerrero-Suárez (2012)). Los resultados obtenidos difieren de los obtenidos por otros autores Flanders y Schuele (1964a); Özdemir y Dunlop (2014), pero la relación muestra una clara diferencia entre muestras con anisotropía triaxial dominante y muestras con anisotropía uniaxial.
- Curvas termomagnéticas. Nos muestra las transiciones de las distintas fases magnéticas y a partir de ellas podemos estimar la temperatura de Néel. Las curvas medidas muestran una única fase, hematites con temperaturas de Néel que varían entre 630 – 680 K (Tabla 3, Martin-Hernandez y Guerrero-Suárez (2012)). El descenso de la temperatura de Néel respecto a la “teórica” es debido a las impurezas de las muestras. Todas las curvas muestran comportamiento reversible de los tramos de calentamiento y enfriamiento.
- Diagramas de FORC. El diagrama mostrado en la Figura 2 (Martin-Hernandez y Guerrero-Suárez, 2012), es un diagrama atípico para muestras de hematites. Todo el espectro de coercitividades se encuentra en la parte negativa del eje H_u , además de ser fuertemente asimétrica, lo que puede ser debido a una fuerte interacción entre las fases ferromagnética y antiferromagnética.

5.4. La anisotropía magnética del plano basal

Los estudios realizados durante esta tesis han mostrado que ni el tamaño de grano, ni los cationes distintos al hierro, pueden explicar los diferentes comportamientos observados en la susceptibilidad a bajo campo. Sin embargo parece que sí existe una cierta relación con el ratio M_r/M_s , y las muestras menos lineales presentan ratios por debajo de 0,5, mínimo de la zona de anisotropía uniaxial indicado por Dunlop y Özdemir (2001). Para determinar la importancia de la anisotropía del plano basal en el comportamiento de la susceptibilidad, las medidas comentadas en la sección anterior se han complementado con medidas de:

- Magnetometría de par. Esta medida nos permite estimar la constante de anisotropía de la muestra para las distintas componentes de anisotropía: triaxial (6θ), biaxial (4θ), uniaxial (2θ). Además, los estudios aquí presentados estiman la proporción de cada término respecto a la constante de anisotropía total (Tabla 3, Martin-Hernandez y Guerrero-Suárez (2012)).
- Susceptibilidad a bajo campo en función del ángulo. Aunque ha habido intentos anteriores (Hrouda, 2002; Banerjee, 1963) de medir la anisotropía del plano basal con métodos de bajo campo, las medidas realizadas en esta tesis son las primeras que han mostrado los distintos tipos de anisotropía del plano basal. Resultados que coinciden con los obtenidos mediante magnetometría de par (Figura 5, Martin-Hernandez y Guerrero-Suárez (2012); Fabian et al. (2011)).

En las medidas realizadas durante la tesis no se ha encontrado muestras con un claro comportamiento no lineal de la susceptibilidad con ratios de magnetización superiores a 0,5. Aunque los ratios obtenidos están por debajo de los rangos presentados para anisotropía uniaxial por Dunlop y Özdemir (2001), las medidas de magnetometría de par y de susceptibilidad en función del campo, muestran una clara anisotropía uniaxial en el plano basal.

El origen de la anisotropía triaxial ha sido asociado con impurezas como el Sn (Sunagawa y Flanders, 1965), clasas (Porath y Raleigh, 1967) o estrés (Porath, 1968). Esto hace suponer que la componente triaxial del plano basal está asociada al momento magnético debido al ferromagnetismo débil y no al antiferromagnetismo imperfecto. Esta asociación con el momento ferromagnético también explicaría que a bajas temperaturas, cuando la muestra ha sufrido transición de Morin, y el momento resultante es debido únicamente a los defectos, la anisotropía que se observa es la triaxial, reflejada por seis lóbulos en medidas de la susceptibilidad en función del ángulo, ratios de magnetización próximos o superiores a 0,75, y un sexteto en medidas de espectrometría Mössbauer.

Según los resultados recogidos en Guerrero-Suarez y Martín-Hernández (2012); Martin-Hernandez y Guerrero-Suárez (2012); Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015) cuanto mayor es la contribución de la anisotropía triaxial, mayor es la linealidad del comportamiento de la susceptibilidad a bajo campo.

Flanders y Schuele (1964b) propuso la relación $M_s = A + B(H_c)^p$, entre la magnetización de saturación M_s y el campo coercitivo H_c . A partir de las medidas de histéresis

en función de la temperatura se ha podido obtener que las muestras que presentan una importante contribución de anisotropía triaxial tienen un valor de p superior a 1, siendo este valor mayor, cuanto mayor es la contribución. En cambio, en muestras donde la anisotropía uniaxial es claramente dominante, el valor de p es igual a 1.

5.5. Comportamiento de la susceptibilidad a bajo campo y temperatura

Aunque las muestras que tienen un comportamiento menos lineal de la susceptibilidad tengan ratios de magnetización por debajo de 0,5, eso no explica por qué la susceptibilidad disminuye con el campo en algunas de las muestras. Una posible explicación a este comportamiento puede deberse a los desplazamientos de las paredes de dominio, ya que la susceptibilidad a bajo campo en estados multidominio está guiada por la dinámica de los dominios y la separación de los mismos (Bertotti, 1998).

Halgedahl (1998) realizó medidas de ciclos menores en cristales de hematites a temperatura ambiente con la finalidad de determinar los cambios en el momento magnético debido a los saltos de Barkhausen, y cómo estos podían depender del tamaño de grano y del campo necesario para mover una pared anclada en un defecto. En esta tesis, por primera vez se realizan medidas de ciclos menores en cristales de hematites a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) para determinar si los saltos de Barkhausen explican los distintos comportamientos observados de la susceptibilidad en función del campo aplicado.

En un cristal de hematites ideal, al realizar medidas a baja temperatura (77 K) veríamos que el momento magnético desaparece tras convertirse en un antiferromagnético puro y el comportamiento de la susceptibilidad sería el mostrado en el Capítulo 2 para un material antiferromagnético. Pero si el cristal es natural, el comportamiento dependerá de la interacción entre el ferromagnetismo parásito y el antiferromagnetismo imperfecto. Para temperaturas bajas, el momento debido a la componente ferromagnética puede crecer a expensas del momento debido al antiferromagnetismo imperfecto al producirse el posterior calentamiento por encima de la temperatura de Morin, pero cualquier cambio debido al desplazamiento de las paredes de dominio se puede reflejar en la susceptibilidad.

La forma de determinar la susceptibilidad a partir de los ciclos menores es calculando la pendiente de la magnetización en función del campo en el tramo final de cada ciclo (Figura 3, Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015)). De los resultados se deduce que las muestras que a temperatura ambiente (Figura 2, Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015)) muestran un comportamiento no lineal de la susceptibilidad con el campo, siguen mostrándolo a baja temperatura (Figura 3, Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015)), produciéndose los cambios de pendiente de la susceptibilidad a los mismos valores de campo. En cambio, las muestras que a temperatura ambiente eran lineales, a baja temperatura se convierten prácticamente en curvas de susceptibilidad constante con el aumento del campo.

A través de las curvas de ciclos menores, se puede estimar el gradiente de magneti-

zación que se produce en los llamados saltos de Barkhausen. En la Figura 7 (Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez, 2015) se ve cómo los cambios de pendiente de la susceptibilidad en función del campo son debidos a cambios en el gradiente de magnetización, es decir, a saltos de Barkhausen. Las muestras cuya susceptibilidad es constante a baja temperatura, no poseen gradientes de magnetización con amplitud mayor a la señal de ruido. De estos resultados se puede inferir que los distintos comportamientos de la susceptibilidad a bajo campo están condicionados por los desplazamientos de las paredes de dominio. Esto significa que no es posible establecer un modelo matemático de la susceptibilidad a bajo campo para la separación de subfábricas magnéticas.

5.6. Comportamiento de la remanencia a baja temperatura

Es necesario conocer el comportamiento de la remanencia del hematites cuando sufre ciclos de calentamiento/enfriamiento en torno a la temperatura de Morin para conocer la fiabilidad de los registros magnéticos de las muestras que se ven expuestas a dichas temperaturas.

Para determinar el comportamiento de la remanencia se han realizado curvas ZFC-FC en el rango de temperaturas de 5 – 300 K. El estudio se ha completado con medidas de susceptibilidad AC que nos da información sobre la magnetización dinámica de la muestra.

Excepto dos muestras, las curvas de ZFC-FC exhiben un comportamiento atípico para muestras bulk o estructuras con diámetros superiores a 40 nm (Luna et al., 2012). Por lo general, en este tipo de muestras, la magnetización disminuye a medida que disminuye la temperatura, pero en la mayoría de las muestras analizadas durante esta tesis, la magnetización aumenta a medida que disminuye la temperatura. Una característica que sí comparten todas las muestras es el aumento brusco de la magnetización para temperaturas inferiores a 20 K. Por debajo de esta temperatura, la magnetización de ambas curvas ZFC y FC aumenta sin mostrar un plateau o saturación, al igual que aumente la irreversibilidad entre las dos curvas, lo que significa que existe un orden magnético dominado por la anisotropía y que podría explicarse por un comportamiento similar al vidrio de espín observado por Ishikawa et al. (1985). Otra evidencia de que el sistema está dominado por la anisotropía es el aumento de los ratios de magnetización a 77 K, la anisotropía aumenta a medida que disminuye la temperatura (Figuras 5, A8, A9, y A10, Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015)).

La otra característica que comparten todas las muestras, es que ninguna presenta una clara transición de Morin, en su lugar algunas muestras tienen un ligero cambio en el ritmo de decrecimiento/crecimiento de la magnetización. Para detectar dicha transición las medidas de susceptibilidad AC han sido más sensibles, mostrando casi todas las muestras el pico de inflexión típico de la susceptibilidad en el plano basal en dicha transición (Figuras 6 y A11, Guerrero-Suarez y Martin-Hernandez (2015)). Varias pueden ser las razones para que la transición de Morin se inhiba, entre ellas el contenido de

T_i , que en todas las muestras es superior al 3 %, cantidad suficiente para suprimirla (Morrish, 1994). En las curvas de susceptibilidad AC también se puede observar que todas las muestras tienen una dependencia de la frecuencia en el rango de temperatura 30 – 100 K, siendo menor la dependencia en las muestras que tienen un comportamiento lineal o constante de la susceptibilidad a 77 K.

Capítulo 6

Conclusiones

The mere existence of a lower energy configuration does not guarantee that that configuration will be attained; if it did, there would be no such phenomenon as hysteresis. Second, the particular configuration devised is dependent on the ingenuity of the theorist who devised it; conceivably a more ingenious theorist could devise one with even lower free energy.

W.F. Brown (1962)

Las principales conclusiones del trabajo desarrollado para esta tesis, son:

6.1. Comportamiento de la susceptibilidad a bajo campo

- Se han clasificado hasta tres comportamientos distintos para la susceptibilidad a bajo campo en cristales naturales de hematites, en el rango de $2 - 450 \text{ A/m}$. Dichos comportamientos son: i) comportamiento lineal (pendiente positiva) para todo el rango de campo aplicado; ii) comportamiento lineal (pendiente positiva) para campos inferiores a 100 A/m seguido por una disminución de la pendiente de susceptibilidad, hasta un ritmo casi constante en algunos casos; iii) comportamiento lineal con pendiente positiva a bajos campos y pendiente negativa para campos superiores a 250 A/m . Estos valores de campo son orientativos, debido a que el rango de linealidad varía de muestra a muestra.
- Las fracciones de polvo estudiadas comprendidas entre $10 - 150 \mu\text{m}$ muestran una susceptibilidad constante en función del campo aplicado, excepto en una de las muestras de $150 \mu\text{m}$ en el que la dependencia es lineal.

6.2. Medidas de AMS

- Al contrario que lo que indicaban estudios anteriores (Hrouda et al., 1998; Hrouda, 2002, 2007), el parámetro de forma del elipsoide y las direcciones principales varían en función del campo aplicado.
- La forma del elipsoide de anisotropía varía en función del campo aplicado. En muestras con comportamiento de la susceptibilidad tipo iii), la forma evoluciona de oblata a prolata y otra vez oblata en el rango de campos medidos. Otras muestras presentan una disminución en la forma, acercándose a la región de elipsoide neutro a medida que aumenta el campo.
- El grado de anisotropía del elipsoide puede diferir hasta dos órdenes de magnitud dependiendo de la intensidad del campo aplicado en el que se mida.
- Al contrario que lo que se observa en Hrouda (2007), el grado de anisotropía no presenta una tendencia lineal creciente a medida que aumenta el valor del campo aplicado.
- Las direcciones principales del elipsoide varían en las muestras que menor comportamiento lineal de la susceptibilidad tienen, presentando un efecto de guirnalda para las dos primeras direcciones, al contrario de la agrupación que presentan muestras lineales.

6.3. Estudio de fiabilidad de métodos estadísticos utilizados en medidas de AMS

- La fiabilidad de los métodos estadísticos depende del ratio entre el error instrumental y la susceptibilidad media en muestras magnéticamente débiles.
- En muestras anisotrópicamente débiles, la fiabilidad depende del ratio entre error instrumental y diferencias en módulo entre los autovalores.
- Cuando los resultados para las direcciones principales y sus elipses de error, obtenidos por el método de análisis de perturbación lineal (LPA) y el bootstrap no paramétrico (NPB), son similares se puede decir que los resultados son fiables, si existen discrepancias, la fiabilidad de los datos no se puede asegurar.
- Cuando existen discrepancias en los resultados obtenidos por ambos métodos, el método LPA resulta más fiable en la determinación de los autovalores del tensor de AMS y el NPB en la determinación de los autovectores.
- El aumento del número de medidas realizadas mejora la fiabilidad de los datos.
- Para la realización de este estudio ha sido necesario desarrollar una aplicación programada en lenguaje R que se encuentra disponible en el siguiente repositorio:

<https://github.com/butwhywhy/amsstats>. Esta aplicación determina los parámetros del tensor, junto con sus errores, para una serie de medidas de AMS, y además permite determinar el número necesario de medidas para que los resultados de una muestra sean fiables, a partir de unos datos preliminares.

6.4. Factores que condicionan el comportamiento de la susceptibilidad a bajo campo

- El comportamiento constante de la susceptibilidad a bajo campo en las fracciones de polvo indica que el tamaño de grano no controla los distintos comportamientos de la susceptibilidad.
- En el estudio realizado sobre la composición de las muestras se ha encontrado que muestras con igual porcentaje de cationes distintos al hierro poseen distintos comportamientos de la susceptibilidad, y comportamientos iguales de la susceptibilidad se han dado en muestras con composición distinta, por lo que podemos deducir que la composición tampoco es un factor dominante en el comportamiento de la susceptibilidad a bajo campo.
- Tampoco se ha observado relación con los parámetros de la red.
- De los resultados obtenidos tampoco se encuentra relación entre los diferentes tipos de comportamiento de la susceptibilidad y la coercitividad de las muestras.
- Las muestras que presentan una dependencia no lineal de la susceptibilidad presentan ratios de magnetización inferiores a 0,5.
- Los ciclos menores muestran la presencia de un momento magnético a 77 K.
- Las medidas de ciclos menores muestran que las variaciones de la susceptibilidad en función del campo están relacionadas con saltos de Barkhausen, cuanto mayor gradiente de magnetización supone el salto, mayor es la variación de la susceptibilidad. Este resultado indica que el factor que condiciona el comportamiento de la susceptibilidad son los desplazamientos de las paredes de dominio.

6.5. Anisotropía del plano basal

- Por primera vez, medidas de susceptibilidad en función del ángulo a bajo campo permiten determinar claramente el tipo de anisotropía (uniaxial, triaxial) del plano basal del cristal. Los resultados coinciden con los obtenidos mediante magnetometría de par.
- Se ha estimado la constante de anisotropía dentro del plano basal, con valores para la componente triaxial entre $0 - 13 \text{ J/m}^3$.

- La relación teórica entre la magnetización de saturación y la coercitividad en función de la temperatura presenta diferencias entre muestras que tienen anisotropía uniaxial dominante y las que muestran una componente triaxial significativa. En muestras con componente triaxial, la relación de potencias entre estas dos magnitudes es superior a 1, siendo mayor el exponente cuanto mayor es la contribución de anisotropía triaxial. Para las muestras que tienen anisotropía uniaxial, la relación de potencias es igual a 1. Este resultado sugiere un origen magnetoelástico de la anisotropía triaxial.
- Se ha observado que para muestras con una alta contribución de la anisotropía triaxial, el comportamiento de la susceptibilidad es más lineal.
- El origen de la componente triaxial parece estar relacionado con el momento debido al ferromagnetismo débil de la muestra.
- Todas las muestras han presentado un aumento del ratio de magnetización a la temperatura del nitrógeno líquido. Las muestras cuyo ratio se sitúa cerca de la zona de anisotropía triaxial, son las muestras cuyo comportamiento de la susceptibilidad ha pasado de ser lineal a constante a 77 K.

6.6. Transición de Morin

- El continuo aumento de la remanencia a medida que disminuye la temperatura y la falta de un plateau en dichas curvas para la mayoría de las muestras, indican que el sistema está dominado por la anisotropía y que existe poca interacción en las muestras. Este tipo de curvas no han sido reportadas antes para estructuras con diámetros superiores a $40\text{ }\mu\text{m}$.
- Todas las muestras experimentan un aumento de la remanencia para temperaturas inferiores a 20 K, donde coinciden además con la mayor irreversibilidad entre las curvas ZFC-FC. Este fenómeno se puede explicar mediante el comportamiento de vidrio de espín reportado anteriormente por Ishikawa et al. (1985).
- Ninguna de las muestras presenta una clara transición de Morin en las curvas ZFC-FC, en su lugar se observa un punto de inflexión donde el aumento/disminución de la remanencia es más o menos acentuado.
- Las medidas de AC han resultado más sensibles que las curvas ZFC-FC en el rango de la transición de Morin, presentando casi todas las muestras la típica inflexión en la susceptibilidad del plano basal en dicha temperatura.
- Todas las muestras, cristales y polvo, presentan una dependencia de la frecuencia en las curvas de susceptibilidad AC. La energía de activación estimada es de $E_a \sim 0,05\text{eV}$ en el rango de temperaturas de 5 – 30 K.

La conclusión principal de la tesis es la imposibilidad de establecer un modelo matemático del comportamiento de la susceptibilidad a bajo campo que se pueda utilizar en la separación de subfábricas magnéticas (Hroudá, 2009), debido a que el principal factor que condiciona dicho comportamiento es el desplazamiento de las paredes de dominio. Por esta misma razón, tampoco es posible establecer una constante de anisotropía única para el plano basal.

Apéndice

Apéndice A

Apéndice A: Instrumentación

A.1. Laboratorio de Paleomagnetismo de la UCM

A.1.1. Puente de susceptibilidad: KLY-3S

El *KLY – 3S* es un puente de susceptibilidad diseñado por la empresa checa AGICO para la realización de medidas de la susceptibilidad magnética y de su anisotropía.

El dispositivo consta de una bobina inductiva en la que se introduce la muestra y un microprocesador que controla todas las funciones del puente de susceptibilidad. Este modelo de susceptómetro ha sido actualizado de tal forma que se puede suministrar hasta 21 valores diferentes de campo magnético. Además, dispone de una cabeza rotora que permite realizar medidas de anisotropía de forma automática.

Las medidas de anisotropía pueden realizarse de forma manual o automática gracias a la cabeza rotora. En los estudios de anisotropía de forma manual, la orientación de la muestra es cambiada un total de 15 veces para obtener varias medidas en los tres planos perpendiculares de la muestra y poder así obtener una matriz de covarianza que permita determinar el error de la medida. El esquema de 15 posiciones utilizado por todos los instrumentos de AGICO, es el diseñado por Jelinek en 1978 para determinar el tensor de susceptibilidad. De forma automática, la muestra se coloca en el rotor en tres posiciones distintas, cada una correspondiente a un eje de coordenada de la muestra, sobre el que gira a 0.4 r.p.s. dentro de la bobina. La medida automática se complementa con una cuarta medida de la susceptibilidad absoluta a lo largo de una dirección conocida para poder obtener el tensor de susceptibilidad completo. En este último caso los errores se determinan mediante estadística multivariable.

El fundamento físico del puente de susceptibilidad reside en los cambios de impedancia que se originan en una bobina inductiva al introducir una muestra en su interior. Por la bobina del susceptómetro circula una corriente alterna que origina un campo magnético en su interior, normal al plano de bobinado de la misma. Al introducir una muestra en la bobina, ésta induce corrientes de Foucault en la muestra que a su vez generan un campo magnético opuesto al originado en la bobina, ocasionando así, la reducción de la impedancia del sistema. Este proceso se traduce en el circuito de salida en una

disminución de la amplitud de oscilación cuando la muestra se encuentra en el interior de la bobina.

El campo magnético suministrado por el equipo para la realización de los diferentes tipos de medidas puede variar en un rango comprendido entre los 2 y los 450 A/m. La frecuencia de oscilación para este modelo es de 875 Hz y la sensibilidad instrumental para un valor de campo de 300 A/m es de $3 \cdot 10^{-8}$ [SI] en el caso de medidas manuales de susceptibilidad bulk y $2 \cdot 10^{-8}$ [SI] para medidas realizadas con el rotor.

A.1.2. Espectrómetro de coercitividad

El espectrómetro de coercitividad es un instrumento diseñado en la Universidad de Kazan capaz de medir magnetizaciones remanentes e inducidas simultáneamente (Jasnov et al., 1998).

El dispositivo consta de un disco diamagnético sobre el que están situados equiespacialmente, a modo de dientes de una rueda, láminas delgadas de un material de alta reluctancia además del portamuestras. Un motor eléctrico es el encargado de hacer girar el disco a altas revoluciones. En cada giro, la muestra pasa por dos sensores, el de remanencia y el de inducción. Ambos sensores son bobinas de reluctancia variable que en el caso del sensor de magnetización inducida, se encuentra situada entre los polos del electroimán que suministra el campo. Mediante un circuito electrónico la señal de salida es amplificada, filtrada y digitalizada.

El fundamento físico reside en la variación de flujo que se produce al introducir un material en un campo magnético. Las bobinas de reluctancia variable son bobinas cuyo núcleo está conformado por un imán permanente. La variación que sufre dicho imán permanente al acercarle y alejarle un material, induce un voltaje en la bobina del sensor. La señal producida por un disco que gira con materiales de alta reluctancia situados equiespacialmente sobre su superficie, es una señal senoidal de voltaje de corriente alterna que depende de la frecuencia de giro y de la bobina. Si entre medias introducimos la muestra a estudiar, la señal senoidal de salida se ve modificada en fase y amplitud por la variación de flujo que origina la muestra de estudio y que es proporcional a la magnetización de la misma.

El campo máximo capaz de suministrar el espectrómetro en todas sus medidas son 0.5 T con una sensibilidad instrumental de $2 \cdot 10^{-9}$ [SI] para la magnetización remanente y $2 \cdot 10^{-8}$ [SI] para la magnetización inducida.

El programa de medida permite además realizar un “stacking” de las curvas de medida con el fin de reducir la proporción señal/ruido.

A.2. Centros de Apoyo a la Investigación de la Universidad Complutense de Madrid

A.2.1. Variable Field Translation Balance: VFTB

La VFTB, es una balanza de translación diseñada en Alemania por D. Krása, K. Petersen y N. Petersen, capaz de medir parámetros magnéticos isoterms y dependientes de la temperatura y del tiempo. Concretamente, se pueden realizar medidas de magnetización remanente isoterma (IRM), SIRM, backfield, ciclos de histéresis a diferentes temperaturas y curvas termomagnéticas.

La balanza consta de una torre de controladores electrónicos y una parte mecánica suspendida de una estructura antivibratoria en la que se realizan las medidas. La parte mecánica consta de un electroimán encargado de suministrar el campo, un conjunto de cuatro bobinas que ayudan a estabilizar el campo, un horno y un brazo móvil en el que se sitúa el sistema de suspensión de la muestra. El sistema de suspensión consiste en una varilla horizontal de cuarzo a modo de péndulo, suspendida mediante un soporte de hilos. En la parte central de la varilla se sitúa un sistema de amortiguamiento, en uno de los extremos, el sensor de movimiento y en el otro, el portamuestras. El portamuestras es de cuarzo por su carácter diamagnético y resistencia a altas temperaturas.

En la posición de medida, el brazo móvil se desplaza hasta el punto en el que la muestra queda situada en el interior del horno, en el centro del eje en el que están dispuestos de forma concéntrica las cuatro bobinas y el electroimán.

El campo y la temperatura suministrados a la muestra son continuamente medidos por una sonda hall situada entre las bobinas y un termopar en el interior del horno.

El fundamento físico de la VFTB podría resumirse en que la balanza se comporta como un oscilador armónico amortiguado en 1D que puede operar en modo forzado a la frecuencia de resonancia de las bobinas o en modo de no-resonancia para muestras magnéticamente intensas. En la práctica lo que ocurre es que el campo aplicado, resultado de una componente constante y lineal originada por el electroimán y otra en forma de gradiente de amplitud constante y frecuencia de 2 a 4 Hz originado por las cuatro bobinas, ejerce una fuerza sobre la muestra. Dicha fuerza, proporcional a la magnetización adquirida y al gradiente originado en las bobinas, provoca un desplazamiento del péndulo que sostiene la muestra. El desplazamiento es registrado en un LVDT (linear variable differential transformer) que lo traduce en diferencia de potencial. La magnetización medida es calculada a partir de las diferencias de fase y amplitud entre la señal senoidal del gradiente de bobinas y la señal, también senoidal, del desplazamiento de la muestra.

El valor máximo de campo aplicado es de 1T y el rango de temperatura está comprendido entre 83K y 1073K. Su sensibilidad instrumental para el momento magnético es de $5 \cdot 10^{-8}$ SI.

A.2.2. Difracción de rayos-X

La técnica de difracción de rayos X, basada en la ley de Bragg, es muy utilizada en muchas ramas de la ciencia por su capacidad de caracterizar la estructura de muestras cristalinas. Las aplicaciones más destacadas de la DR-X son la identificación y cuantificación de las distintas fases que componen la muestra, medida de tensiones, tamaño de grano, caracterización de la estructura cristalina o el estudio de texturas. Otra ventaja de esta técnica es el estudio de la dispersión de rayos X a temperatura variable y bajo ángulo.

Las variables que diferencian las distintas técnicas de difracción dependen de la fuente de radiación (monocromática o de longitud de onda variable), el tipo de muestra (monocristal, polvo o pieza sólida) y el tipo de detector (contador o película fotográfica).

El difractómetro utilizado en las medidas presentadas en el capítulo 3 es un difractómetro de polvo, Bruker D8 Advance con tubo de Rayos X, ánodo de cobre y un detector SOL-X. En el tubo de rayos X, los electrones producidos por el calentamiento del cátodo de wolframio son acelerados aplicando una diferencia de potencial. Al incidir sobre el ánodo de cobre, éste absorbe parte de los rayos X emitidos por los electrones y emite rayos X de la longitud de onda característica del cobre. Posteriormente, para conseguir un haz lo más monocromático posible, los rayos atraviesan un filtro de níquel que absorbe las radiaciones menos intensas y de menor longitud de onda. La geometría de trabajo utilizada es Bragg-Brentano, lo que significa que el tubo de rayos X y el detector están colocados a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra. En todas las medidas, las muestras han sido pulverizadas y presionadas sobre un portamuestras de forma que la orientación de los cristales sea la más aleatoria posible para evitar el fenómeno de orientación preferente. Una vez que el haz incide sobre la muestra, la radiación dispersada es recogida en el detector de estado sólido de Si-Li, modelo SOL-X. Los electrones excitados del detector producen una diferencia de potencial que es amplificada por el circuito electrónico.

La difracción de rayos X es el resultado de la interferencia constructiva de los rayos dispersados por los electrones de los átomos de la red al incidir una onda con $\lambda \sim 10^{-10}m$, comparable al espaciado atómico. La condición que satisface que se produzca la difracción es conocida como ley de Bragg: $2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$ donde d_{hkl} es la distancia entre planos cristalinos y λ la longitud de onda incidente.

A.2.3. Espectroscopía de Plasma ICP-OES

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto con el espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES. Este equipo nos permite identificar, de entre casi todos los elementos de la tabla periódica, los elementos que componen nuestra muestra.

Esta técnica está basada en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma. El equipo está constituido por un plasma, un generador eléctrico que suministra la energía al plasma, un sistema de introducción de la muestra, un sistema de alimentación de gas, un sistema

óptico y otro de tratamiento de la señal. En estos equipos el sistema de alimentación de gas es muy importante porque es el encargado del transporte de la muestra, de la formación del aerosol, de la purga del sistema óptico y de la refrigeración de la antorcha del plasma.

Antes de medir, la muestra debe ser previamente pulverizada y diluida. La muestra líquida es introducida de forma continua en una cámara de nebulización en la que se creará una nube de pequeñas gotas de la muestra. Al salir de la cámara, un flujo de argón formará un aerosol con la muestra y lo dirigirá hacia la antorcha del plasma acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas, el aerosol será atomizado e ionizado generando espectros de emisión atómica en la zona del UV-visible. Posteriormente, la radiación emitida, característica de cada elemento, es separada por una red de difracción en función de su longitud de onda y la intensidad de las líneas es medida por un detector sensible a la luz.

A.2.4. Scanning Electron Microscopy: SEM

El modelo JSM 6400 utilizado en esta tesis, es un microscopio desarrollado por la empresa JEOL. Posee un cañón de electrones de cátodo termoiónico con filamento de tungsteno, detector para electrones secundarios con una resolución de imagen máxima de 3.5nm y detector de electrones retrodispersados con una resolución máxima de 10nm. La amplificación máxima del microscopio son 300.000x. Para el análisis cualitativo de los elementos que componen la muestra el microscopio posee un espectrómetro dispersor de energías (EDS) con una resolución de 133eV.

El microscopio electrónico de barrido es ampliamente usado en la observación y caracterización de superficies, tanto de materiales orgánicos como inorgánicos. Para ello el único requisito que debe cumplir la muestra es que sea conductora, y esto se asegura pulverizando una fina capa de grafito u oro sobre la superficie de la muestra.

El proceso de medida consiste en hacer incidir sobre la superficie de la muestra un haz de electrones acelerados. Cuanto mas fino sea el haz de electrones mayor será la resolución, por ello el haz es colimado mediante un sistema de lentes y posteriormente deflectado mediante bobinas.

Al incidir el haz sobre la superficie de la muestra se producen un montón de interacciones rayos X, electrones Auger, retrodispersados, secundarios....El rendimiento del proceso se mide como el número de electrones secundarios/retrodispersados por electrón incidente, lo que depende de la superficie de la muestra y de la inclinación del haz incidente. El contraste en la imagen es proporcional a la cantidad de electrones recogidos en el detector.

A.2.5. Análisis de Microsonda electrónica (EPMA): JEOL. Superprobe JXA-8900 M

El modelo Superprobe JXA-8900 es un microscopio desarrollado por la compañía JEOL. Similar a un microscopio electrónico de barrido, la microsonda es capaz de iden-

tificar de forma cualitativa y cuantitativa la composición química de superficies pulidas en áreas tan pequeñas como una micra.

El microscopio consta de un cañón de electrones, un sistema óptico, una cámara de vacío en la que se sitúa la muestra y una colección de detectores que recogen los rayos X emitidos por la muestra. El cañón de electrones está formado por un filamento de tungsteno capaz de generar un haz de electrones por emisión termoiónica. Este haz de electrones es enfocado hacia la muestra gracias a un sistema óptico formado por tres lentes condensadoras. La muestra está situada sobre una platina móvil dentro de una cámara de vacío para evitar interacciones ajenas a las producidas entre el haz de electrones y la superficie de la muestra. Para el análisis cuantitativo de las muestras, el microscopio dispone de cinco espectrómetros dispersores de longitud de onda, conocidos como WDS, que recogen los rayos X emitidos por la muestra. Cada uno de estos cinco espectrómetros es la combinación de varios cristales, que actúan como monocromador, y un detector. La variedad de la combinación de cristales es lo que permite que este microscopio sea capaz de identificar los elementos comprendidos entre el berilio y el uranio, a excepción de los gases nobles y el tecnecio.

El EPMA permite obtener una gran variedad de imágenes a partir de los distintos electrones emitidos por la muestra: electrones secundarios, retrodispersados, rayos X y catodoluminiscencia. Para la realización de las imágenes de rayos X de esta tesis y la cuantificación de diferentes elementos/fases en las muestras, primero se ha realizado un análisis genérico y posteriormente los espectrómetros han sido calibrados para elementos particulares, de tal manera que las imágenes reflejan la concentración de cada elemento en el área escaneada.

A.3. Laboratorio del Institute for Rock Magnetism (Minneapolis, Minnesota)

A.3.1. Vibrating Sample Magnetometer (VSM): a altas, bajas y temperatura ambiente

El Vibrating Sample Magnetometer es un instrumento diseñado por MicroMag, capaz de realizar medidas de magnetización inducida y remanente en función del campo aplicado, de la temperatura y de la orientación. Concretamente puede realizar ciclos de histéresis, IRM, backfield, ciclos menores, curvas termomagnéticas y diagramas de First-Order Reversal Curve (FORC).

Los componentes del VSM son bastante parecidos a los de la VFTB. Ambos disponen de un electroimán, un conjunto de cuatro bobinas y un brazo mecánico en el que se sitúa la muestra a modo de péndulo. La principal diferencia es que en el caso del VSM la balanza es vertical y el movimiento de la muestra es producido por un motor eléctrico a una frecuencia conocida.

Su fundamento físico es el mismo que el que emplea la VFTB, donde el voltaje inducido en las bobinas debido al movimiento de la muestra será proporcional a la

magnetización de la misma, así como a la frecuencia de vibración y la geometría de las bobinas.

Este modelo de VSM dispone de una cabeza rotora, que permite la variación automática de la orientación a lo largo de un giro completo (360°), facilitando los estudios de anisotropía. Además dispone de un criostato y un horno que le permite alcanzar un rango de temperaturas de entre 10 y 1025 K. El máximo campo aplicado en este modelo es de 1.7 T con una sensibilidad instrumental de $5 \cdot 10^{-9} \text{ Am}^2$.

A.3.2. Magnetic Property Measurement System: MPMS

El modelo usado de MPMS (MPMS2 cryogenic susceptometer) es un diseño de la empresa Quantum Designs capaz de medir la magnetización en función del campo aplicado, de la frecuencia y de la temperatura. Las medidas más frecuentes en función de la temperatura son la Zero Field Cold - Field Cold y la susceptibilidad AC (susceptibilidad en función de la frecuencia).

Para que un magnetómetro criogénico, como el MPMS, se convierta en uno de los más preciso del momento, es necesario que todo su sistema sea superconductor, que esté refrigerado a la temperatura del helio para minimizar el ruido. Los MPMS son el resultado de la combinación de la detección de un magnetómetro SQUID y el movimiento de muestra vibrante de un VSM. Los principales componentes de un MPMS son un imán superconductor capaz de generar grandes campos magnéticos, una bobina superconductora que registre el cambio de flujo magnético que se produce al introducir la muestra, un SQUID que se conecte a la bobina detectora y el apantallamiento magnético superconductor de dicho SQUID.

En un MPMS, se hace vibrar la muestra dentro de un sistema de bobinas detectoras, conocido como gradiómetro de segundo orden, situado en el centro de un imán superconductor. El sistema para hacerla vibrar es el mismo que se emplea en los VSM. El movimiento de la muestra dentro del gradiómetro origina un cambio de flujo en las bobinas que induce una corriente. Esta corriente es la que llega al circuito de entrada del SQUID, el sensor SQUID es el encargado de convertir esta corriente en voltaje. Para que el magnetómetro sea lo más preciso posible es necesaria la refrigeración a temperatura del helio de todo el sistema, de otra forma, se producirían pérdidas de energía debidas a la resistencia eléctrica. Del mismo modo el gradiómetro de segundo orden y el apantallamiento en el que se sitúa el SQUID sirven para minimizar las inhomogeneidades producidas por el campo magnético del imán o alrededores y que introducirían error en la medida.

Los magnetómetros Superconducting Quantum Interference Device están basados en dos fenómenos físicos conocidos como cuantización del flujo magnético y efecto Josephson. En el caso de medidas dependientes del campo, como serían los ciclos de histéresis, debido al efecto de cuantización del campo es necesario romper el estado superconductor en cada paso de modificación del campo.

El campo máximo aplicado en este modelo son 5T, lo que facilita alcanzar la saturación de muestras de alta coercitividad. El rango de temperaturas es de 2.1K a 300K y

el de frecuencia en las medidas de susceptibilidad AC es de 10mHz a 1500Hz. Su rango dinámico es de 10^{-10} a 10^{-3} Am^2 .

A.4. Laboratorio de Eidgenössische Technische Hochschule Zurich (ETH)

A.4.1. Puente de susceptibilidad: MFK1-FA

A.4.2. Magnetometría de par

La balanza de torsión es uno de los primeros instrumentos diseñados para medir la anisotropía directamente. Se basa en el hecho de que el campo inducido en una muestra anisotrópica no es paralelo al campo aplicado. El resultado es un par magnético en la muestra sobre el eje perpendicular al plano que contiene la dirección del campo aplicado y el momento inducido ($\vec{T} = \vec{m} \times \vec{B}$). Si el campo aplicado es de corriente directa, el par crece para las componentes inducida y remanente. Si el campo es alterno, el torque debido a la remanencia cambia de signo cada medio ciclo, mientras que el debido a la susceptibilidad mantiene el mismo signo. La expresión para el par con un campo aplicado en el plano XY, aparece sobre el eje Z según la expresión:

$$T_z = \frac{1}{2} \mu_0 H^2 [(K_{22} - K_{11}) \sin 2\theta + 2K_{12} \cos 2\theta] \quad (\text{A.4.1})$$

donde K_1 y K_2 son la máxima e intermedia susceptibilidad en el plano horizontal de la muestra y θ el ángulo entre H y la dirección de K_1 . Entonces, como el campo es rotado 360° , el torque sigue una curva senoidal de 2θ de amplitud proporcional a H^2 .

Las medidas son hechas con la muestra en tres orientaciones perpendiculares. Un análisis de Fourier de las lecturas permite aislar el término $\sin 2\theta$. Para obtener las magnitudes de las susceptibilidades principales así como la orientación del elipsoide relativo a la muestra, es necesario medir la susceptibilidad media de la muestra o la susceptibilidad a lo largo de uno de los ejes de referencia en otro instrumento. Anisotropías de mayor orden a la uniaxial tendrán curvas de par de orden superior a 2θ .

A.4.3. Vibrating Sample Magnetometer

El modelo de VSM del ETH, es un MicroMag 3900 Vibrating Sample Magnetometer de la empresa Princeton Measurements Corporation. El funcionamiento y fundamento físico es similar al utilizado en el Institute for Rock Magnetism (Minnesota), pero el campo máximo suministrado es de 1T. Aunque este modelo también permite realizar medidas a baja (20K) y alta temperatura (1000K), las medidas realizadas para esta tesis han sido únicamente a temperatura ambiente (300K)

Apéndice B

Apéndice B: Unidades de medida

B.1. Unidades

Propiedad	Símbolo	CGS	Factor de conversión	SI
Inducción magnética	B	G	10^{-4}	T
Campo magnético	H	Oe	$10^3/4\pi$	A/m
Momento magnético	μ	erg/G (emu)	10^{-3}	A/m ²
Magnetización (Volumen)	M	emu/cm ³	10^3	A/m
Magnetización (Masa)	M	emu/g	1	Am ² /kg
Susceptibilidad (Volumen)	χ	adimensional	4π	adimensional
Susceptibilidad (Masa)	χ	emu/gOe	$4\pi \cdot 10^{-3}$	m ³ /kg
Permeabilidad magnética	μ_m	adimensional	$4\pi \cdot 10^{-7}$	H/m
Par magnético	T	erg/cm ³	10^{-3}	J/m ³

Tabla B.1: Unidades y sus factores de conversión del sistema CGS al SI

Referencias

*Y así, del mucho leer y del poco dormir, se le
secó el cerebro de manera que vino a perder el
juicio.*

Miguel de Cervantes Saavedra

- BANERJEE, S. y STACEY, F. The high field torque meter method of measuring magnetic anisotropy of rocks. *Developments in Solid Earth Geophysics*, vol. 3, página 470, 1967.
- BANERJEE, S. K. An attempt to observe the basal plane anisotropy of hematite. *Philosophical Magazine*, vol. 8(96), páginas 2119–2120, 1963.
- BARKHAUSEN, H. Zwei mit hilfe der neuen verstärker entdeckte erscheinungen. *Phys. Z*, vol. 20, página 401, 1919.
- BERTOTTI, G. *Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers*. Academic press, 1998.
- BIEDERMANN, A., HIRT, A., PETTKE, T. y BENDER KOCH, C. Magnetic anisotropy of single crystals: Amphiboles, pyroxenes and feldspars. En *AGU Fall Meeting Abstracts*, vol. 1, página 1128. 2013.
- BILARDELLO, D. Isolating the anisotropy of the characteristic remanence-carrying hematite grains: a first multispecimen approach. *Geophysical Journal International*, vol. 202(2), páginas 695–712, 2015.
- BIRSS, R. R. Macroscopic symmetry in space-time. *Reports on progress in physics*, vol. 26(1), página 307, 1963.
- BORRADAILE, G. J. *Statistics of earth science data: their distribution in time, space and orientation*. Springer, 2003.
- BORRADAILE, G. J. y STUPAVSKY, M. Anisotropy of magnetic susceptibility: measurement schemes. *Geophysical Research Letters*, vol. 22(15), páginas 1957–1960, 1995.
- BOZORTH, R. M. *Ferromagnetism*. 1956.

- BOZORTH, R. M. *Ferromagnetism*. pp. 992. ISBN 0-7803-1032-2. Wiley-VCH., vol. 1, 1993.
- BUTLER, R. F. *Paleomagnetism: magnetic domains to geologic terranes*, vol. 319. Blackwell Scientific Publications Boston, 1992.
- CHADIMA, M., CAJZ, V. y TÝCOVÁ, P. On the interpretation of normal and inverse magnetic fabric in dikes: examples from the eger graben, nw bohemian massif. *Tectonophysics*, vol. 466(1), páginas 47–63, 2009.
- COEY, J. M. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, 2010.
- COLLINSON, D. *Methods in rock magnetism and palaeomagnetism: techniques and instrumentation*. Springer Science & Business Media, 2013.
- CONSTABLE, C. y TAUXE, L. The bootstrap for magnetic susceptibility tensors. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, vol. 95(B6), páginas 8383–8395, 1990.
- CULLITY, B. D. y GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- DE BOER, C. B. y DEKKERS, M. J. Thermomagnetic behaviour of haematite and goethite as a function of grain size in various non-saturating magnetic fields. *Geophysical Journal International*, vol. 133(3), páginas 541–552, 1998.
- DELLA TORRE, E. *Magnetic hysteresis*. Wiley-IEEE Press, 1999.
- DUNLOP, D. Magnetic properties of fine-particle hematite. *Ann. Geophys*, vol. 27(3), páginas 269–293, 1971.
- DUNLOP, D. J. y ÖZDEMİR, Ö. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*, vol. 3. Cambridge University Press, 2001.
- DZYALOSHINSKY, I. A thermodynamic theory of weak ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 4(4), páginas 241–255, 1958.
- ELLWOOD, B. B., HROUDA, F. y WAGNER, J.-J. Symposia on magnetic fabrics: introductory comments. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 51(4), páginas 249–252, 1988.
- FABIAN, K., ROBINSON, P., MCENROE, S. A., HEIDELBACH, F. y HIRT, A. M. Experimental study of the magnetic signature of basal-plane anisotropy in hematite. En *The Earth's Magnetic Interior*, páginas 311–320. Springer, 2011.
- FERRÉ, E., GLEIZES, G. y CABY, R. Obliquely convergent tectonics and granite emplacement in the trans-saharan belt of eastern nigeria: a synthesis. *Precambrian Research*, vol. 114(3), páginas 199–219, 2002.

- FLANDERS, P. y REMEIK, J. Magnetic properties of hematite single crystals. *Philosophical Magazine*, vol. 11(114), páginas 1271–1288, 1965.
- FLANDERS, P. y SCHUELE, W. Anisotropy in the basal plane of hematite single crystals. *Philosophical Magazine*, vol. 9(99), páginas 485–490, 1964a.
- FLANDERS, P. y SCHUELE, W. Temperature-dependent magnetic properties of hematite single crystals. *Proceedings of the international conference on magnetism*, páginas 594–596, 1964b.
- GARCÉS, M., PARÉS, J. M. y CABRERA, L. Further evidence for inclination shallowing in red beds. *Geophysical Research Letters*, vol. 23(16), páginas 2065–2068, 1996.
- GIRDLER, R. The measurement and computation of anisotropy of magnetic susceptibility of rocks. *Geophysical Journal International*, vol. 5(1), páginas 34–44, 1961.
- GUERRERO-SUAREZ, S. y MARTÍN-HERNÁNDEZ, F. Magnetic anisotropy of hematite natural crystals: increasing low-field strength experiments. *International Journal of Earth Sciences*, vol. 101(3), páginas 625–636, 2012.
- GUERRERO-SUAREZ, S. y MARTÍN-HERNÁNDEZ, F. On the reliability of the ams ellipsoid by statistical methods. *Tectonophysics*, vol. 629, páginas 75–86, 2014.
- GUERRERO-SUAREZ, S. y MARTIN-HERNANDEZ, F. Hematite natural crystals: non-linear initial susceptibility at low temperature. *Geophysical Journal international*, vol. Submitted, 2015.
- HAIGH, G. Observations on the magnetic transition in hematite at -15°C . *Philosophical Magazine*, vol. 2(19), páginas 877–890, 1957.
- HALGEDAHL, S. L. Barkhausen jumps in large versus small platelets of natural hematite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, vol. 103(B12), páginas 30575–30589, 1998.
- HARSTRA, R. L. Some rock magnetic parameters for natural iron-titanium oxides. *Ph.D. thesis, State University of Utrecht*, pp. 145, 1982.
- HEXT, G. R. The estimation of second-order tensors, with related tests and designs. *Biometrika*, vol. 50(3-4), páginas 353–373, 1963.
- HILL, A., JIAO, F., BRUCE, P., HARRISON, A., KOCKELMANN, W. y RITTER, C. Neutron diffraction study of mesoporous and bulk hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Chemistry of Materials*, vol. 20(15), páginas 4891–4899, 2008.
- HROUDA, F. Low-field variation of magnetic susceptibility and its effect on the anisotropy of magnetic susceptibility of rocks. *Geophysical Journal International*, vol. 150(3), páginas 715–723, 2002.

- HROUDA, F. Anisotropy of magnetic susceptibility of rocks in the rayleigh law region: modelling errors arising from linear fit to non-linear data. *Studia Geophysica et Geodaetica*, vol. 51(3), páginas 423–438, 2007.
- HROUDA, F. Determination of field-independent and field-dependent components of anisotropy of susceptibility through standard ams measurement in variable low fields i: Theory. *Tectonophysics*, vol. 466(1), páginas 114–122, 2009.
- HROUDA, F., CHLUPÁČOVÁ, M. y MRÁZOVÁ, Š. Low-field variation of magnetic susceptibility as a tool for magnetic mineralogy of rocks. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 154(3), páginas 323–336, 2006.
- HROUDA, F., POKORNÝ, J. y QUADE, H. Magnetic anisotropy and low temperature susceptibility of hematite single crystals from minas gerais, brazil. *EOS, Trans. Am. geophys. Un.*, vol. 79, 1998.
- HROUDA, F. y QUADE, H. Non-linear magnetization in hematite basal plane and its implication for ams determination. *Ann. Geophys.*, vol. 15, página 113C, 1997.
- HUNT, C. P., MOSKOWITZ, B. M. y BANERJEE, S. K. Magnetic properties of rocks and minerals. *Rock physics & phase relations: a handbook of physical constants*, páginas 189–204, 1995.
- IHMLÉ, P., HIRT, A., LOWRIE, W. y DIETRICH, D. Inverse magnetic fabric in deformed limestones of the morcles nappe, switzerland. *Geophysical Research Letters*, vol. 16(12), páginas 1383–1386, 1989.
- IRVING, E., STEPHENSON, P. y MAJOR, A. Magnetism in heard island rocks. *Journal of Geophysical Research*, vol. 70(14), páginas 3421–3427, 1965.
- ISHIKAWA, Y., SAITO, N., ARAI, M., WATANABE, Y. y TAKEI, H. A new oxide spin glass system of $(1-x)$ FeTiO_3 – x Fe_2O_3 . i. magnetic properties. *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 54(1), páginas 312–325, 1985.
- JACKSON, M., MOSKOWITZ, B., ROSENBAUM, J. y KISSEL, C. Field-dependence of ac susceptibility in titanomagnetites. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 157(3), páginas 129–139, 1998.
- JASONOV, P., NOURGALIEV, D., BUROV, B. y HELLER, F. A modernized coercivity spectrometer. *Geologica Carpathica*, vol. 49(3), páginas 224–226, 1998.
- JELINEK, V. The statistical theory of measuring anisotropy of magnetic susceptibility of rocks and its application. *Geofyzika, Brno*, vol. 87(3), página 4, 1977.
- JELINEK, V. Characterization of the magnetic fabric of rocks. *Tectonophysics*, vol. 79(3), páginas T63–T67, 1981.

- JELÍNEK, V. y KROPÁČEK, R. V. Statistical processing of anisotropy of magnetic susceptibility measured on groups of specimens. *Studia geophysica et geodaetica*, vol. 22(1), páginas 50–62, 1978.
- JILES, D. Introduction to magnetism and magnetic materials. 1991.
- KISS, J., SZARKA, L. y PRÁCSEK, E. Second-order magnetic phase transition in the earth. *Geophysical research letters*, vol. 32(24), 2005.
- KODAMA, K. P. *Paleomagnetism of sedimentary rocks: process and interpretation*. John Wiley & Sons, 2012.
- KORTE, M. y CONSTABLE, C. Continuous global geomagnetic field models for the past 3000 years. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 140(1), páginas 73–89, 2003.
- LAFUENTE, B., DOWNS, R. T., YANG, H. y STONE, N. The power of databases: the rruff project. *Highlights in Mineralogical Crystallography*, vol. Berlin, Germany, W. De Gruyter, páginas 1–30, 2015.
- LANDAU, L. D. On the theory of phase transitions. ii. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, vol. 11, página 627, 1937.
- LANDAU, L. D. y LIFSHITZ, E. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Phys. Z. Sowjetunion*, vol. 8(153), páginas 101–114, 1935.
- LANGEVIN, P. Sur la théorie du magnétisme. *J. phys*, vol. 4, páginas 678–693, 1905.
- LUNA, C., VEGA, V., PRIDA, V. M. y MENDOZA-RESÉNDEZ, R. Morin transition in hematite nanocrystals self-assembled into three-dimensional structures. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 12(9), páginas 7571–7576, 2012.
- MARTÍN-HERNÁNDEZ, F. y FERRÉ, E. C. Separation of paramagnetic and ferrimagnetic anisotropies: A review. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, vol. 112(B3), 2007.
- MARTIN-HERNANDEZ, F. y GUERRERO-SUÁREZ, S. Magnetic anisotropy of hematite natural crystals: high field experiments. *International Journal of Earth Sciences*, vol. 101(3), páginas 637–647, 2012.
- MARTÍN-HERNÁNDEZ, F., KUNZE, K., JULIVERT, M. y HIRT, A. M. Mathematical simulations of anisotropy of magnetic susceptibility on composite fabrics. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, vol. 110(B6), 2005.
- MARTÍN-HERNÁNDEZ, F., LÜNEBURG, C., AUBOURG, C. y JACKSON, M. Magnetic fabric: methods and applications — an introduction. *Geological Society, London, Special Publications*, vol. 238(1), páginas 1–7, 2004.

- MORIN, F. Magnetic susceptibility of α Fe₂O₃ and α Fe₂O₃ with added titanium. *Physical Review*, vol. 78(6), página 819, 1950.
- MORIYA, T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical Review*, vol. 120(1), página 91, 1960.
- MORRISH, A. y EATON, J. Magnetic transition in rhodium-doped hematite single crystals. *Journal of Applied Physics*, vol. 42(4), páginas 1495–1496, 1971.
- MORRISH, A. H. *Canted antiferromagnetism: hematite*. World Scientific, 1994.
- NAGATA, T. *Rock magnetism*. Maruzen Company Tokyo, 1961.
- NÉEL, L. Theory of rayleigh's law of magnetization. *Cahier Phys*, vol. 12, páginas 1–20, 1942.
- NYE, J. Physical properties of crystals. *Electricity and Engineering*, 1957.
- O'REILLY, W. *Rock and mineral magnetism*. Springer Science & Business Media, 2012.
- OWENS, W. Error estimates in the measurement of anisotropic magnetic susceptibility. *Geophysical Journal International*, vol. 142(2), páginas 516–526, 2000.
- ÖZDEMİR, Ö. y DUNLOP, D. J. Hysteresis and coercivity of hematite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 119(4), páginas 2582–2594, 2014.
- OZIMA, M., OZIMA, M. y AKIMOTO, S.-I. Low temperature characteristics of remanent magnetization of magnetite. *Journal of geomagnetism and geoelectricity*, vol. 16(3), páginas 165–177, 1964.
- PARÉS, J. M. Sixty years of anisotropy of magnetic susceptibility in deformed sedimentary rocks. *Frontiers in Earth Science*, vol. 3, página 4, 2015.
- PAVÓN-CARRASCO, F. J., OSETE, M. L. y TORTA, J. M. Regional modeling of the geomagnetic field in Europe from 6000 to 1000 bc. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, vol. 11(11), 2010.
- POKORNÝ, J., SUZA, P. y HROUDA, F. Anisotropy of magnetic susceptibility of rocks measured in variable weak magnetic fields using the kly-4s kappabridge. *Geological Society, London, Special Publications*, vol. 238(1), páginas 69–76, 2004.
- PORATH, H. Stress induced magnetic anisotropy in natural single crystals of hematite. *Philosophical Magazine*, vol. 17(147), páginas 603–608, 1968.
- PORATH, H. y RALEIGH, C. An origin of the triaxial basal-plane anisotropy in hematite crystals. *J. Appl Phys*, vol. 38, páginas 2401–2402, 1967.
- PRZENIOSŁO, R., SOSNOWSKA, I., STĘKIEL, M., WARDECKI, D., FITCH, A. y JASIŃSKI, J. B. Monoclinic deformation of the crystal lattice of hematite α -Fe₂O₃. *Physica B: Condensed Matter*, vol. 449, páginas 72–76, 2014.

- ROCHETTE, P., JACKSON, M. y AUBOURG, C. Rock magnetism and the interpretation of an isotropy of magnetic susceptibility. *Reviews of Geophysics*, vol. 30, páginas 209–226, 1992.
- SHULL, C. G., STRAUSSER, W. y WOLLAN, E. Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances. *Physical Review*, vol. 83(2), página 333, 1951.
- SMITH, T. T. Magnetization and hysteresis in hematite crystals. *Physical Review*, vol. 15(5), página 345, 1920.
- STACEY, F. y BANERJEE, S. The physical principles of rock magnetism, *Elsevier Sci. Publ. Comp., Amsterdam*, 1974.
- STEKIEL, M., PRZENIOSLO, R., SOSNOWSKA, I., FITCH, A., JASINSKI, J. B., LUSSIER, J. A. y BIERINGER, M. Lack of a threefold rotation axis in Fe_2O_3 and Cr_2O_3 crystals. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, vol. 71(2), páginas 203–208, 2015.
- SUNAGAWA, I. y FLANDERS, P. Structural and magnetic studies in hematite single crystals. *Philosophical Magazine*, vol. 11(112), páginas 747–761, 1965.
- TARLING, D. The magnetic intensity and susceptibility distribution in some cenozoic and jurassic basalts. *Geophysical Journal International*, vol. 11(4), páginas 423–432, 1966.
- TARLING, D. y HROUDA, F. *Magnetic anisotropy of rocks*. Springer Science & Business Media, 1993.
- TAUXE, L. *Paleomagnetic principles and practice*, vol. 1. Springer Science & Business Media, 1998.
- TAUXE, L. *Essentials of paleomagnetism*. University of California Press, Berkeley, 2010.
- TAUXE, L., KYLSTRA, N. y CONSTABLE, C. Bootstrap statistics for paleomagnetic data. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, vol. 96(B7), páginas 11723–11740, 1991.
- TILLEY, R. J. *Crystals and crystal structures*. John Wiley & Sons, 2006.
- VLASOV, A. y FEDOSEYEVA, N. The temperature dependence of the constant of crystallographic magnetic anisotropy of hematite. *Izv. Earth Physics*, vol. 5, páginas 108–111, 1968.
- VOSKANYAN, R., LEVITIN, R. y SHCHUROV, V. Magnetostriction of a hematite monocrystal in fields up to 150 koe. *Soviet Physics JETP*, vol. 27(3), 1968.
- WEISS, P. La variation du ferromagnétisme avec la température. *Comptes Rendus*, vol. 143, página 1136, 1906.

- WORM, H.-U. Multidomain susceptibility and anomalously strong low field dependence of induced magnetization in pyrrhotite. *Physics of the earth and planetary interiors*, vol. 69(1), páginas 112–118, 1991.
- WORM, H.-U., CLARK, D. y DEKKERS, M. Magnetic susceptibility of pyrrhotite: grain size, field and frequency dependence. *Geophysical Journal International*, vol. 114(1), páginas 127–137, 1993.

Lista de acrónimos

AAR	<i>Anisotropy of the Anhysteretic Remanence</i> , anisotropía de la remanencia
AIRM	<i>Anisotropy of the Isothermal Remanent Magnetization</i> , anisotropía de la remanencia isoterma
AMS	<i>Anisotropy of the Magnetic Susceptibility</i> , anisotropía de la susceptibilidad magnética
IRM	<i>Isothermal Remanent Magnetization</i> , magnetización remanente isoterma
MD	<i>Multi Domain</i> , multidominio
PSD	<i>Pseudo Single Domain</i> , pseudodominio
S.L.	<i>Sensu Lato</i>
SD	<i>Single Domain</i> , monodominio
SEM	<i>Scanning electron microscope</i> , microscopio electrónico de barrido
SIRM	<i>Saturation Isothermal Remanent Magnetization</i> , magnetización remanente de saturación isoterma
ZFC-FC	<i>Zero Field Cooled - Field Cooled</i>

